

16-
86-

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of
the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

Attorney's Docket No. 5576-137

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re: Satoshi Watanabe

Serial No.: to be assigned

Filed: concurrently herewith

For: *RESIST MATERIAL AND PATTERN FORMING METHOD*

Date: January 18, 2002

Commissioner for Patents
Washington, DC 20231



Handwritten: # 3
D.G.
3-26-12

SUBMITTAL OF PRIORITY DOCUMENT

Sir:

To complete the requirements of 35 U.S.C. § 119, enclosed is a certified copy of Japanese priority Application No. 2001-012947 filed January 18, 2002. The Commissioner is hereby authorized to charge any additional fee, which may be required, or credit any refund, to our Deposit Account No. 50-0220.

Respectfully submitted,

[Signature]
F. Michael Sajovec
Registration No. 31,793



20792

PATENT TRADEMARK OFFICE

CERTIFICATE OF EXPRESS MAILING

Express Mail Label No. EV015665041US

Date of Deposit: January 18, 2002

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service "Express Mail Post Office to Addressee" service under 37 CFR 1.10 on the date indicated above and is addressed to: BOX PATENT APPLICATION, Commissioner for Patents, Washington, DC 20231.

[Signature: Monica L. Croom]
Monica L. Croom

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

jc825 U.S. PTO
10/052687
01/18/02

This is to certify that the annexed is a true copy
of the following application as filed with this Office.

Date of Application: January 22, 2001

Application Number: Japanese Patent Application
No. 2001-012947

Applicant(s): SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.

August 24, 2001

Commissioner,
Patent Office Kozo OIKAWA
(seal)

Certificate No. 2001-3075989

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 1月22日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-012947

出 願 人

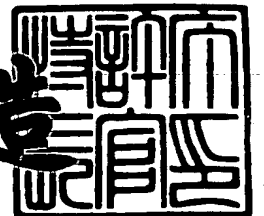
Applicant(s):

信越化学工業株式会社

2001年 8月24日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3075989

【書類名】 特許願

【整理番号】 P001223

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 G03F 7/039

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 番地の 1 信越化学工業株式会社 合成技術研究所内

【氏名】 渡辺 聡

【特許出願人】

【識別番号】 000002060

【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100099623

【弁理士】

【氏名又は名称】 奥山 尚一

【選任した代理人】

【識別番号】 100096769

【弁理士】

【氏名又は名称】 有原 幸一

【選任した代理人】

【識別番号】 100107319

【弁理士】

【氏名又は名称】 松島 鉄男

【選任した代理人】

【識別番号】 100114591

【弁理士】

【氏名又は名称】 河村 英文

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 086473

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0002048

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 レジスト材料及びパターン形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 有機溶剤、

(B) 波長 1 9 3 n m の透過率が 3 0 % / μ m 以上である、酸不安定基で保護されたアルカリ不溶性樹脂またはアルカリ難溶性樹脂であって、該酸不安定基が解離したときにアルカリ可溶性となる $-(CO)-O-(CO)_k-$ 基 (式中、k は 0 または 1 を示す。) を有する脂環式構造からなる樹脂、

(C) 酸発生剤、

(D) 塩基性化合物、

(E) チオール誘導体、ジスルフィド誘導体、チオールスルホナート誘導体から選ばれる少なくとも一種類

を含有することを特徴とするレジスト材料。

【請求項 2】 上記チオール誘導体が、炭素-炭素二重結合を有さないチオール誘導体であることを特徴とする請求項 1 記載のレジスト材料。

【請求項 3】 更に、(F) 溶解制御剤を配合したことを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載のレジスト材料。

【請求項 4】 更に、(G) 界面活性剤を配合したことを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項記載のレジスト材料。

【請求項 5】 請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、加熱処理後フォトリソマスクを介して高エネルギー線もしくは電子線で露光する工程と、必要に応じて加熱処理した後現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

露光前後のアルカリ溶解コントラストが大幅に高く、高感度で高解像性を有し、特に超 L S I 製造用の微細パターン形成材料として再現性に優れた化学増幅ボジ型レジスト材料及びパターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、LSIの高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が求められているなか、次世代の微細加工技術として遠紫外線リソグラフィーが有望視されている。中でもKrFエキシマレーザー光（波長248nm）、ArFエキシマレーザー光（波長193nm）を光源としたフォトリソグラフィーは、0.3μm以下の超微細加工に不可欠な技術としてその実現が切望されている。

KrFエキシマレーザー用レジスト材料では、実用可能レベルの透過性とエッチング耐性を合わせ持つポリヒドロキシスチレンが事実上の標準ベース樹脂となっている。ArFエキシマレーザー用レジスト材料では、ポリアクリル酸又はポリメタクリル酸の誘導体や脂肪族環状化合物を主鎖に含有する高分子化合物等の材料が検討されている。いずれの場合にも、アルカリ可溶性樹脂のアルカリ易溶性部位の一部又は全部を適当な酸脱離性基で保護するのをその基本形としており、酸脱離性保護基を種々選択したり、あるいは樹脂とは別に、相応の機能を有する低分子成分を必要に応じて1種または複数種配合したりすることにより、レジスト材料全体としての性能を調整している。

【0003】

レジスト材料に配合する機能性低分子成分の代表的なものとして、光酸発生剤と呼ばれる化合物群がある。光酸発生剤の構造についてはKrFエキシマレーザー用として種々の提案があるが、ArFエキシマレーザー用としては光酸発生効率、発生酸強度及び遠紫外線吸収即ち透過率の観点からの制限があるため、KrFエキシマレーザー用で提案された発生酸強度が高いオニウム塩（F. M. Houlihan et al., Proc.SPIE 3678, pp.264-274, 1999., Y. Uetani et al., Proc.SPIE 3678, pp.510-517, 1999. 等に記載）、あるいは高透過率化を施したオニウムあるいは非オニウム塩系の光酸発生剤の提案が一般的である（特開平10-62995号公報、特開平10-142777号公報、特開平10-319581号公報、特開平10-133371号公報、特開平10-73912号公報、特開平10-48814号公報等に記載）。

【0004】

ArFエキシマレーザー用レジストに求められる性質としては、量産を鑑みた場合、ArFエキシマレーザーが高エネルギー線であることからレンズ硝材の劣化が懸念されるために、それを防止する上で高感度であること、ArFエキシマレーザー（波長193nm）領域で高透明性であること、更にはPED（Post Exposure Delay）安定性が高いことが挙げられる。ここで最も量産適用に対して障壁となっている性能に、PED安定性が低いことが挙げられる。環境に対して不安定であったKrFエキシマレーザー用レジストに関するPED安定性低下のメカニズム〔参考：W. Hinsberg, et al., J. Photopolym. Sci. Technol., 6(4), 571-574(1993)〕及びPED安定化剤〔特開平5-232706号、特開平5-249683号、特開平7-252214号、特開平10-20504号公報〕の報告は多数あるが、より環境に対して不安定なArFエキシマレーザー用レジストのPED安定化剤の報告は殆どなく、この問題を解決する手段が求められている。

従って、パターンルールのより一層の微細化が進む中、PED安定性が高く、高透過率、高感度かつ高解像性のレジスト材料が求められているのである。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記事情に鑑みなされたもので、（１）高感度かつ高解像性と十分なPED安定性を併せ持つPED安定化剤を含有するレジスト材料、及び（２）該レジスト材料を用いたパターン形成方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者は上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、ラジカルトラップ剤として機能するラジカル重合の際に用いられる連鎖移動剤であるチオール誘導体、ジスルフィド誘導体、チオールスルホナート誘導体から選ばれる少なくとも一種類がレジスト材料に配合するPED安定化剤として有用であること、特に炭素-炭素二重結合を有さないチオール誘導体、ジスルフィド誘導体、チオールスルホナート誘導体から選ばれる少なくとも一種類を含有するレジスト材料が高透過率、高感度及び高解像性を有すること、そしてこのレジスト材料が精密な微細

加工に極めて有効であることを知見し、本発明をなすに至った。

【 0 0 0 7 】

即ち、本発明は、チオール誘導体、ジスルフィド誘導体、チオールスルホナート誘導体から選ばれる少なくとも一種類を含有することを特徴とするレジスト材料を提供する。このレジスト材料は、溶解制御剤及び／又は界面活性剤を含有してもよい。

また、本発明は、上記レジスト材料を基板上に塗布する工程と、加熱処理後フォトリソマスクを介して高エネルギー線もしくは電子線で露光する工程と、必要に応じて加熱処理した後現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法を提供する。

【 0 0 0 8 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明につき更に詳細に説明する。

本発明のレジスト材料は、好ましくは遠紫外線（150～250nm）用レジスト材料、特に好ましくは190～200nmの遠紫外線用レジスト材料として用いることができる。

【 0 0 0 9 】

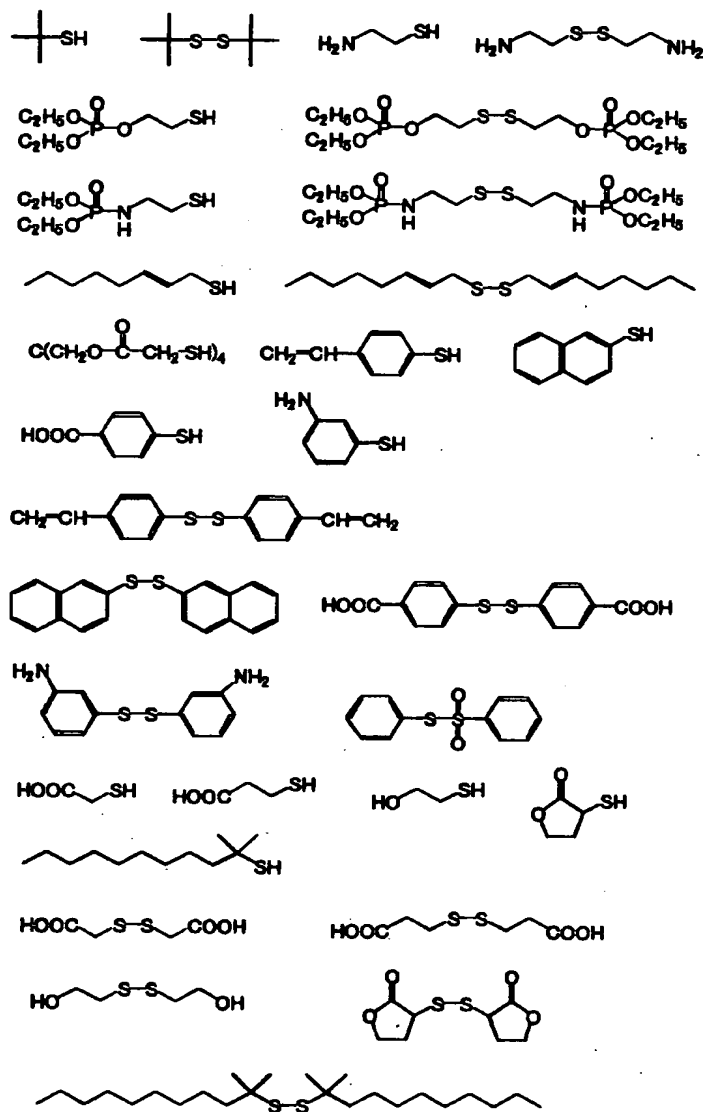
本発明のレジスト材料は、チオール誘導体、ジスルフィド誘導体、チオールスルホナート誘導体から選ばれる少なくとも一種類を含有することを特徴とする。本発明のレジスト材料は、好ましくは、炭素-炭素二重結合を有さないチオール誘導体、ジスルフィド誘導体、チオールスルホナート誘導体から選ばれる少なくとも一種類を含有する。ここで、チオール誘導体は、メルカプト（-SH）基を有する化合物であり、ジスルフィド誘導体はジスルフィド結合（-S-S-結合）を有する化合物であり、チオールスルホナート誘導体はチオールスルホナート結合（-S-SO₂-結合）を有する化合物である。炭素-炭素二重結合を有さないチオール誘導体、ジスルフィド誘導体、チオールスルホナート誘導体は、C=C結合を有さないチオール誘導体、ジスルフィド誘導体、チオールスルホナート誘導体である。

本発明のレジスト材料に含有することができるチオール誘導体、ジスルフィド

誘導体、チオールスルホナート誘導体の具体例を示すが、これに限定されるものではない。

【0010】

【化1】



【0011】

本発明のレジスト材料のチオール誘導体、ジスルフィド誘導体、チオールスルホナート誘導体から選ばれる少なくとも一種の配合量は、ベース樹脂100重量部に対して、好ましくは0.01~20重量部、より好ましくは0.1~5重量部である。配合量が0.01重量部未満であるとPED安定化剤としての効果

が十分に得られない場合があり、20重量部を越えると解像度が低下する場合がある。

【0012】

本発明のレジスト材料は、チオール誘導体、ジスルフィド誘導体、チオールスルホナート誘導体から選ばれる少なくとも一種類を含有するもので、ポジ型でも、ネガ型でも、ポジ・ネガ兼用でも良いが、特に化学増幅レジスト材料、とりわけ化学増幅ポジ型レジスト材料とすることが好ましい。ベース樹脂、高エネルギー線もしくは電子線に感応して酸を発生する化合物、有機溶剤を含む構成とすることができる。

【0013】

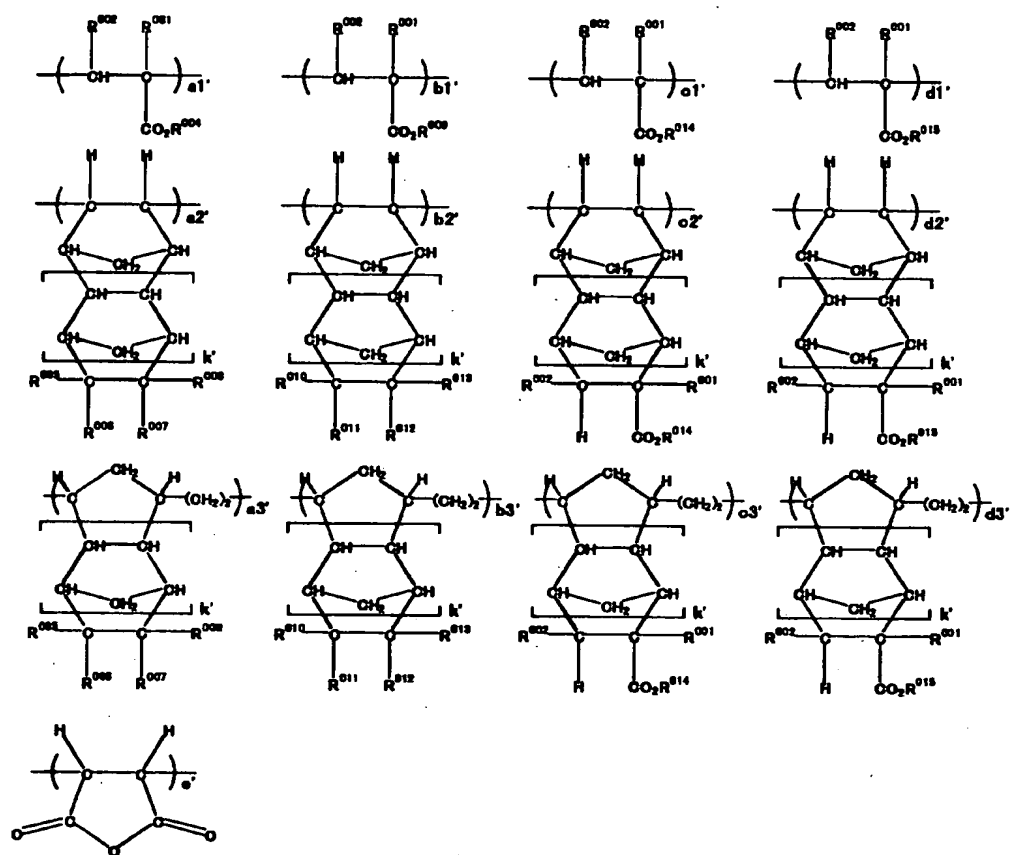
本発明に使用される樹脂は、波長193nmの透過率が30%/μm以上である、酸不安定基で保護されたアルカリ不溶性樹脂またはアルカリ難溶性樹脂であって、該酸不安定基が解離したときにアルカリ可溶性となる $-(CO)-O-(CO)_k-$ 基を有する脂環式構造からなる樹脂(kは0または1を示す。)である。波長193nmの透過率が30%/μm以上であることは、石英基板上に塗布したレジスト膜を透過率測定器を用いて測定できる。アルカリ不溶性又はアルカリ難溶性とは、2.38重量% TMAH (テトラメチルアンモニウムヒドロキシド) 水溶液に対する溶解度が0~2nm (0~20Å)/sec未満であり、アルカリ可溶性とは、20~300Å/secである。

【0014】

本発明で使用されるベース樹脂の具体的な例としては、下記に示される単位を有する重量平均分子量1,000~500,000、好ましくは5,000~100,000のものを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。なお、重量平均分子量は、ポリスチレン換算でのゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)の測定に基づく。

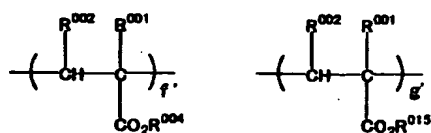
【0015】

【化 2】



【0016】

【化 3】



【0017】

ここで、R⁰⁰¹は水素原子、メチル基又はCH₂CO₂R⁰⁰³を示す。

R⁰⁰²は水素原子、メチル基又はCO₂R⁰⁰³を示す。

R⁰⁰³は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、tert-アミル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、エチルシクロペンチル基、ブチルシクロペンチル基、エチルシクロヘキシル基、ブチルシクロヘキシル基

、アダマンチル基、エチルアダマンチル基、ブチルアダマンチル基等を例示できる。

【 0 0 1 8 】

R^{004} は水素原子又は炭素数 1 ～ 1 5 のカルボキシ基又は水酸基を含有する 1 価の炭化水素基を示し、具体的にはカルボキシエチル、カルボキシブチル、カルボキシシクロペンチル、カルボキシシクロヘキシル、カルボキシノルボルニル、カルボキシアダマンチル、ヒドロキシエチル、ヒドロキシブチル、ヒドロキシシクロペンチル、ヒドロキシシクロヘキシル、ヒドロキシノルボルニル、ヒドロキシアダマンチル等が例示できる。

【 0 0 1 9 】

$R^{005} \sim R^{008}$ の少なくとも 1 個は炭素数 1 ～ 1 5 のカルボキシ基又は水酸基を含有する 1 価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に水素原子又は炭素数 1 ～ 1 5 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。炭素数 1 ～ 1 5 のカルボキシ基又は水酸基を含有する 1 価の炭化水素基としては、具体的にはカルボキシ、カルボキシメチル、カルボキシエチル、カルボキシブチル、ヒドロキシメチル、ヒドロキシエチル、ヒドロキシブチル、2-カルボキシエトキシカルボニル、4-カルボキシブトキシカルボニル、2-ヒドロキシエトキシカルボニル、4-ヒドロキシブトキシカルボニル、カルボキシシクロペンチルオキシカルボニル、カルボキシシクロヘキシルオキシカルボニル、カルボキシノルボルニルオキシカルボニル、カルボキシアダマンチルオキシカルボニル、ヒドロキシシクロペンチルオキシカルボニル、ヒドロキシシクロヘキシルオキシカルボニル、ヒドロキシノルボルニルオキシカルボニル、ヒドロキシアダマンチルオキシカルボニル等が例示できる。炭素数 1 ～ 1 5 の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基としては、具体的には R^{003} で例示したものと同様のものが例示できる。

【 0 0 2 0 】

$R^{005} \sim R^{008}$ は互いに環を形成していてもよく、その場合には $R^{005} \sim R^{008}$ の少なくとも 1 個は炭素数 1 ～ 1 5 のカルボキシ基又は水酸基を含有する 2 価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に炭素数 1 ～ 1 5 の直鎖状、分岐状、環状のアルキレン基を示す。炭素数 1 ～ 1 5 のカルボキシ基又は水酸基を含有する 2

価の炭化水素基としては、具体的には上記カルボキシ基又は水酸基を含有する 1 価の炭化水素基で例示したものから水素原子を 1 個除いたもの等を例示できる。炭素数 1 ～ 1 5 の直鎖状、分岐状、環状のアルキレン基としては、具体的には R⁰⁰³で例示したものから水素原子を 1 個除いたもの等を例示できる。

【 0 0 2 1 】

R⁰⁰⁹は炭素数 3 ～ 1 5 の $-CO_2-$ 部分構造を含有する 1 価の炭化水素基を示し、具体的には 2-オキソオキソラン-3-イル、4, 4-ジメチル-2-オキソオキソラン-3-イル、4-メチル-2-オキソオキサ-4-イル、2-オキソ-1, 3-ジオキソラン-4-イルメチル、5-メチル-2-オキソオキソラン-5-イル等を例示できる。

【 0 0 2 2 】

R⁰¹⁰～R⁰¹³の少なくとも 1 個は炭素数 2 ～ 1 5 の $-CO_2-$ 部分構造を含有する 1 価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に水素原子又は炭素数 1 ～ 1 5 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。炭素数 2 ～ 1 5 の $-CO_2-$ 部分構造を含有する 1 価の炭化水素基としては、具体的には 2-オキソオキソラン-3-イルオキシカルボニル、4, 4-ジメチル-2-オキソオキソラン-3-イルオキシカルボニル、4-メチル-2-オキソオキサ-4-イルオキシカルボニル、2-オキソ-1, 3-ジオキソラン-4-イルメチルオキシカルボニル、5-メチル-2-オキソオキソラン-5-イルオキシカルボニル等を例示できる。炭素数 1 ～ 1 5 の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基としては、具体的には R⁰⁰³で例示したものと同様のものが例示できる。

【 0 0 2 3 】

R⁰¹⁰～R⁰¹³は互いに環を形成していてもよく、その場合には R⁰¹⁰～R⁰¹³の少なくとも 1 個は炭素数 1 ～ 1 5 の $-CO_2-$ 部分構造を含有する 2 価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に炭素数 1 ～ 1 5 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基を示す。炭素数 1 ～ 1 5 の $-CO_2-$ 部分構造を含有する 2 価の炭化水素基としては、具体的には 1-オキソ-2-オキサプロパン-1, 3-ジイル、1, 3-ジオキソ-2-オキサプロパン-1, 3-ジイル、1-オキソ-2-オキサブタン-1, 4-ジイル、1, 3-ジオキソ-2-オキサブタン-1,

4-ジイル等の他、上記 $-\text{CO}_2-$ 部分構造を含有する1価の炭化水素基で例示したものから水素原子を1個除いたもの等を例示できる。炭素数1~15の直鎖状、分岐状、環状のアルキレン基としては、具体的には R^{003} で例示したものから水素原子を1個除いたもの等を例示できる。

【0024】

R^{014} は炭素数7~15の多環式炭化水素基又は多環式炭化水素基を含有するアルキル基を示し、具体的にはノルボルニル、ビシクロ[3.3.1]ノニル、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デシル、アダマンチル、エチルアダマンチル、ブチルアダマンチル、ノルボルニルメチル、アダマンチルメチル等を例示できる。

【0025】

R^{015} は酸不安定基を示す。

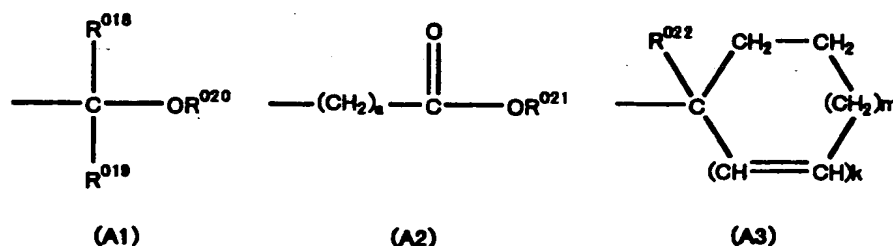
【0026】

k' は0又は1である。 $a1'$ 、 $a2'$ 、 $a3'$ 、 $b1'$ 、 $b2'$ 、 $b3'$ 、 $c1'$ 、 $c2'$ 、 $c3'$ 、 $d1'$ 、 $d2'$ 、 $d3'$ 、 e' は0以上1未満の数であり、 $a1' + a2' + a3' + b1' + b2' + b3' + c1' + c2' + c3' + d1' + d2' + d3' + e' = 1$ を満足する。 f' 、 g' は0以上1未満の数であり、 $f' + g' = 1$ を満足する。

【0027】

R^{015} の酸不安定基としては、具体的には下記一般式(A1)~(A3)で示される基、炭素数4~20、好ましくは4~15の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1~6のトリアルキルシリル基、炭素数4~20のオキソアルキル基等を挙げることができる。

【化4】

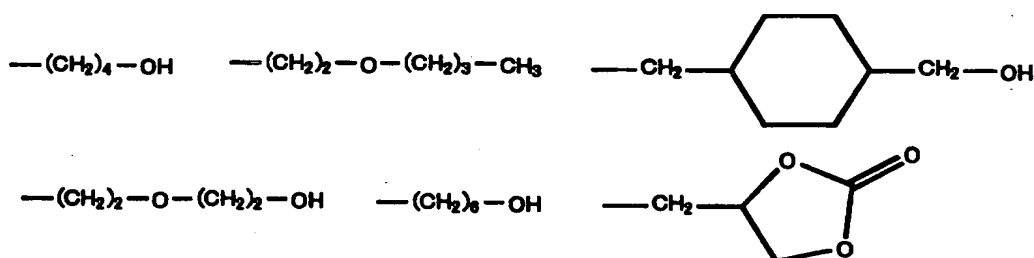


【 0 0 2 8 】

式中、 R^{018} 、 R^{019} は水素原子又は炭素数1～18、好ましくは1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、*n*-オクチル基等を例示できる。 R^{020} は炭素数1～18、好ましくは1～10の酸素原子等のヘテロ原子を有してもよい1価の炭化水素基を示し、直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、これらの水素原子の一部が水酸基、アルコキシ基、オキソ基、アミノ基、アルキルアミノ基等で置換されたものを挙げることができ、具体的には下記の置換アルキル基等が例示できる。

【 0 0 2 9 】

【化5】



【 0 0 3 0 】

R^{018} と R^{019} 、 R^{018} と R^{020} 、 R^{019} と R^{020} とは環を形成してもよく、環を形成する場合には R^{018} 、 R^{019} 、 R^{020} はそれぞれ炭素数1～18、好ましくは1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。

【 0 0 3 1 】

R^{021} は炭素数4～20、好ましくは4～15の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1～6のトリアルキルシリル基、炭素数4～20のオキソアルキル基又は上記一般式(A1)で示される基を示し、三級アルキル基として具体的には、*tert*-ブチル基、*tert*-アミル基、1, 1-ジエチルプロピル基、1-エチルシクロペンチル基、1-ブチルシクロペンチル基、1-エチルシクロヘキシル基、1-ブチルシクロヘキシル基、1-エチル-2-シクロペンテニル基、1-エチル-2-シクロヘキセニル基、2-メチル-2-アダマンチ

ル基等が挙げられ、トリアルキルシリル基として具体的には、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチル-*tert*-ブチルシリル基等が挙げられ、オキソアルキル基として具体的には、3-オキソシクロヘキシル基、4-メチル-2-オキソオキサソ-4-イル基、5-メチル-2-オキソオキサソラン-5-イル基等が挙げられる。aは0～6の整数である。

【0032】

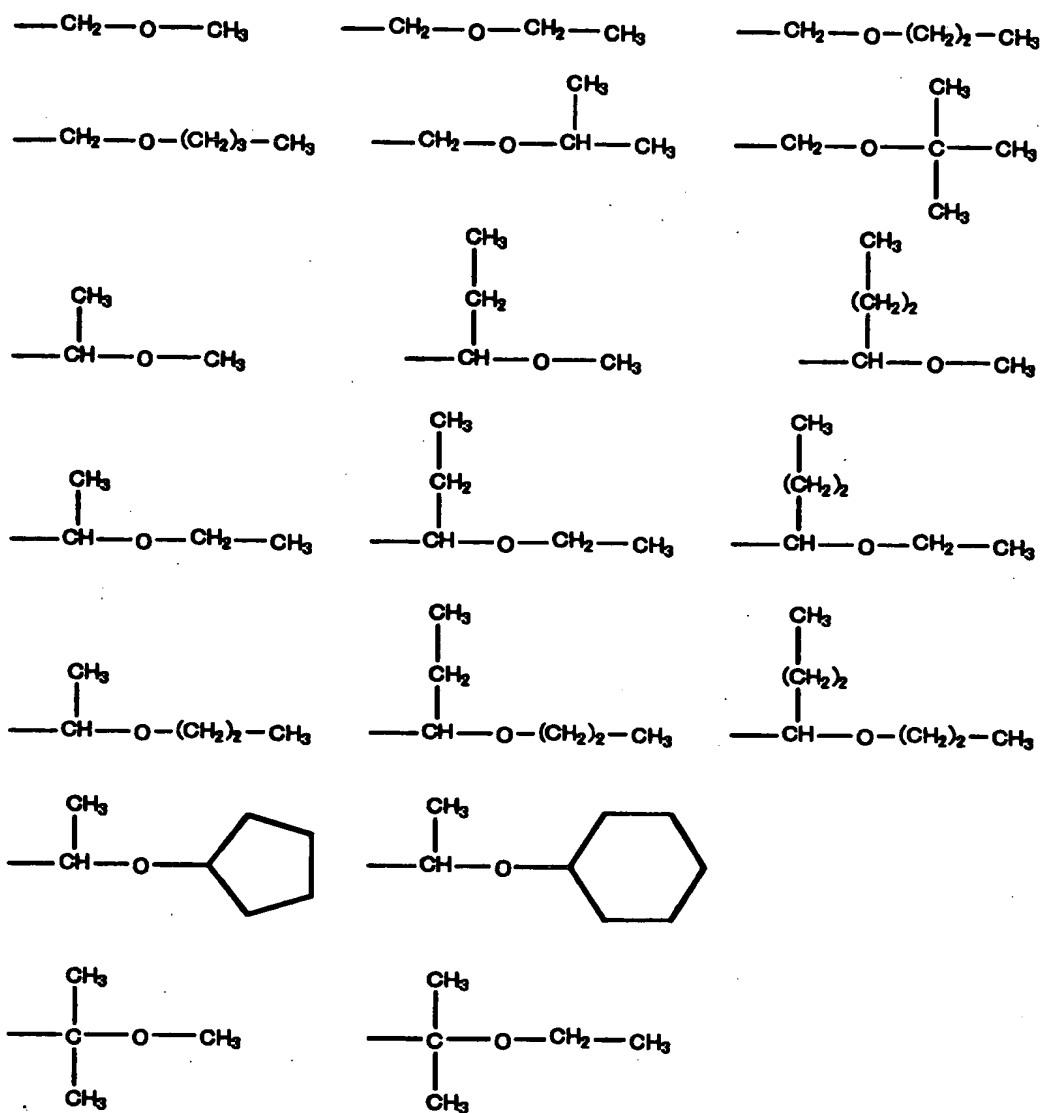
R^{022} は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又は炭素数6～20の置換されていてもよいアリール基を示し、直鎖状、分岐状、環状のアルキル基として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*tert*-アミル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチルメチル基、シクロペンチルエチル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基等を例示でき、置換されていてもよいアリール基として具体的にはフェニル基、メチルフェニル基、ナフチル基、アンスリル基、フェナンスリル基、ピレニル基等を例示できる。kは0又は1、mは0、1、2、3のいずれかであり、 $2k+m=2$ 又は3を満足する数である。

【0033】

上記式(A1)で示される酸不安定基のうち直鎖状又は分岐状のものとしては、具体的には下記の基が例示できる。

【0034】

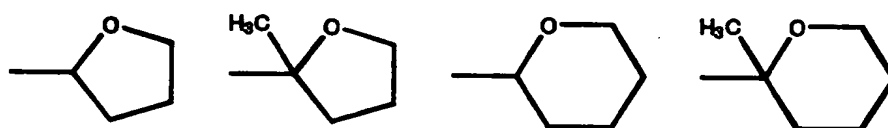
【化 6】



【0035】

上記式（A1）で示される酸不安定基のうち環状のものとしては、具体的には下記の基が例示できる。

【化 7】



【0036】

上記式 (A2) の酸不安定基としては、具体的には *tert*-ブトキシカルボニル基、*tert*-ブトキシカルボニルメチル基、*tert*-アミロキシカルボニル基、*tert*-アミロキシカルボニルメチル基、1, 1-ジエチルプロピルオキシカルボニル基、1, 1-ジエチルプロピルオキシカルボニルメチル基、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニル基、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニルメチル基、1-エチル-2-シクロペンテニルオキシカルボニル基、1-エチル-2-シクロペンテニルオキシカルボニルメチル基、1-エトキシエトキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロフラニルオキシカルボニルメチル基等が例示できる。

【0037】

上記式 (A3) の酸不安定基としては、具体的には 1-メチルシクロペンチル、1-エチルシクロペンチル、1-*n*-プロピルシクロペンチル、1-イソプロピルシクロペンチル、1-*n*-ブチルシクロペンチル、1-*sec*-ブチルシクロペンチル、1-メチルシクロヘキシル、1-エチルシクロヘキシル、3-メチル-1-シクロペンテン-3-イル、3-エチル-1-シクロペンテン-3-イル、3-メチル-1-シクロヘキセン-3-イル、3-エチル-1-シクロヘキセン-3-イル等が例示できる。

【0038】

ベース樹脂の重量平均分子量は 1,000~500,000、好ましくは 5,000~100,000 である。この範囲を外れると、エッチング耐性が極端に低下したり、露光前後の溶解速度差が確保できなくなって解像性が低下したりすることがある。

【0039】

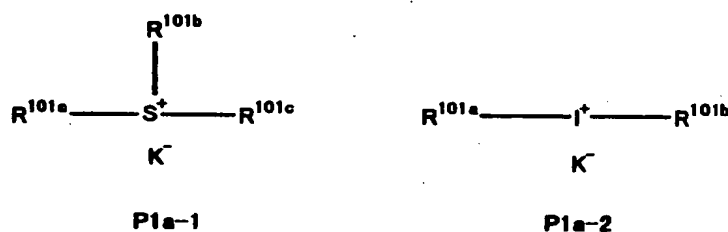
本発明で使用される高エネルギー線もしくは電子線に感応して酸を発生する化合物（以下、酸発生剤という）の具体的な例としては、

- i. 下記一般式 (P1a-1)、(P1a-2) 又は (P1b) のオニウム塩、
- ii. 下記一般式 (P2) のジアゾメタン誘導体、
- iii. 下記一般式 (P3) のグリオキシム誘導体、
- iv. 下記一般式 (P5) の *N*-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル、

- v. β -ケトスルホン酸誘導体、
 - vi. ジスルホン誘導体、
 - vii. ニトロベンジルスルホネート誘導体、
 - viii. スルホン酸エステル誘導体
- 等が挙げられる。

【 0 0 4 0 】

【化 8】



(上式中、 R^{101a} 、 R^{101b} 、 R^{101c} はそれぞれ炭素数 1 ～ 12 の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、アルケニル基、オキソアルキル基又はオキソアルケニル基、炭素数 6 ～ 20 のアリール基、又は炭素数 7 ～ 12 のアラルキル基又はアリールオキソアルキル基を示し、これらの基の水素原子の一部又は全部がアルコキシ基等によって置換されていてもよい。また、 R^{101b} と R^{101c} とは環を形成してもよく、環を形成する場合には、 R^{101b} 、 R^{101c} はそれぞれ炭素数 1 ～ 6 のアルキレン基を示す。 K^- は非求核性対向イオンを表す。)

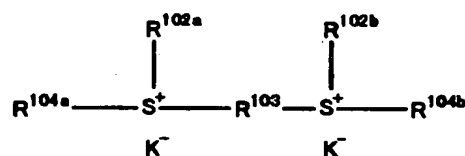
【 0 0 4 1 】

上記 R^{101a} 、 R^{101b} 、 R^{101c} は互いに同一であっても異なってもよく、具体的にはアルキル基として、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロプロピルメチル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基等が挙げられる。オキソアルキル基としては、2-オキソシクロペンチル基、2-オキソシクロヘキシル基等が挙げられ、2-オキソプロピ

ル基、2-シクロペンチル-2-オキソエチル基、2-シクロヘキシル-2-オキソエチル基、2-(4-メチルシクロヘキシル)-2-オキソエチル基等を挙げることができる。アリール基としては、フェニル基、ナフチル基等や、p-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、o-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、p-tert-ブトキシフェニル基、m-tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基、メチルナフチル基、エチルナフチル基等のアルキルナフチル基、メトキシナフチル基、エトキシナフチル基等のアルコキシナフチル基、ジメチルナフチル基、ジエチルナフチル基等のジアルキルナフチル基、ジメトキシナフチル基、ジエトキシナフチル基等のジアルコキシナフチル基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェニルエチル基、フェネチル基等が挙げられる。アリールオキソアルキル基としては、2-フェニル-2-オキソエチル基、2-(1-ナフチル)-2-オキソエチル基、2-(2-ナフチル)-2-オキソエチル基等の2-アリール-2-オキソエチル基等が挙げられる。K⁻の非求核性対向イオンとしては塩化物イオン、臭化物イオン等のハライドイオン、トリフレート、1, 1, 1-トリフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート等のフルオロアルキルスルホネート、トシレート、ベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、1, 2, 3, 4, 5-ペンタフルオロベンゼンスルホネート等のアリールスルホネート、メシレート、ブタンスルホネート等のアルキルスルホネートが挙げられる。

【0042】

【化9】



P1b

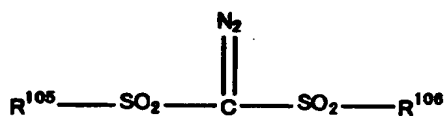
(上式中、 R^{102a} 、 R^{102b} はそれぞれ炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 R^{103} は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基を示す。 R^{104a} 、 R^{104b} はそれぞれ炭素数3～7の2-オキソアルキル基を示す。 K^- は非求核性対向イオンを表す。)

【0043】

上記 R^{102a} 、 R^{102b} として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロプロピルメチル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基等が挙げられる。 R^{103} としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、1,4-シクロヘキシレン基、1,2-シクロヘキシレン基、1,3-シクロペンチレン基、1,4-シクロオクチレン基、1,4-シクロヘキサンジメチレン基等が挙げられる。 R^{104a} 、 R^{104b} としては、2-オキソプロピル基、2-オキソシクロペンチル基、2-オキソシクロヘキシル基、2-オキソシクロヘプチル基等が挙げられる。 K^- は式(P1a-1)及び(P1a-2)で説明したものと同様のものを挙げることができる。

【0044】

【化10】



P2

(上式中、 R^{105} 、 R^{106} は炭素数1～12の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6～20のアリール基又はハロゲン化アリール基、又は炭素数7～12のアラルキル基を示す。)

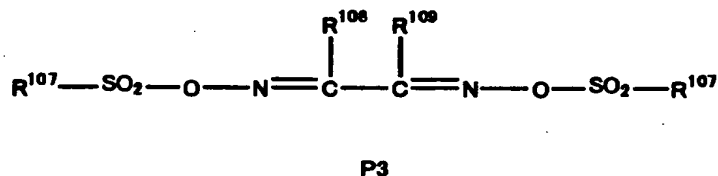
【0045】

R^{105} 、 R^{106} のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基

、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、アミル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。ハロゲン化アルキル基としてはトリフルオロメチル基、1, 1, 1-トリフルオロエチル基、1, 1, 1-トリクロロエチル基、ノナフルオロブチル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、p-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、o-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、p-tert-ブトキシフェニル基、m-tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。ハロゲン化アリール基としてはフルオロフェニル基、クロロフェニル基、1, 2, 3, 4, 5-ペンタフルオロフェニル基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

【0046】

【化11】



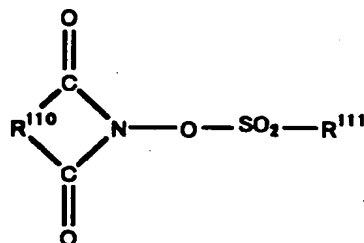
(上式中、 R^{107} 、 R^{108} 、 R^{109} は炭素数1～12の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6～20のアリール基又はハロゲン化アリール基、又は炭素数7～12のアラルキル基を示す。 R^{108} 、 R^{109} は互いに結合して環状構造を形成してもよく、環状構造を形成する場合、 R^{108} 、 R^{109} はそれぞれ炭素数1～6の直鎖状、分岐状のアルキレン基を示す。)

【0047】

R^{107} 、 R^{108} 、 R^{109} のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、ハロゲン化アリール基、アラルキル基としては、 R^{105} 、 R^{106} で説明したものと同様の基が挙げられる。なお、 R^{108} 、 R^{109} のアルキレン基としてはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。

【0048】

【化12】



P5

(上式中、 R^{110} は炭素数6～10のアリーレン基、炭素数1～6のアルキレン基又は炭素数2～6のアルケニレン基を示し、これらの基の水素原子の一部又は全部は更に炭素数1～4の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルコキシ基、ニトロ基、アセチル基、又はフェニル基で置換されていてもよい。 R^{111} は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は置換のアルキル基、アルケニル基又はアルコキシアルキル基、フェニル基、又はナフチル基を示し、これらの基の水素原子の一部又は全部は更に炭素数1～4のアルキル基又はアルコキシ基；炭素数1～4のアルキル基、アルコキシ基、ニトロ基又はアセチル基で置換されていてもよいフェニル基；炭素数3～5のヘテロ芳香族基；又は塩素原子、フッ素原子で置換されていてもよい。)

【0049】

ここで、 R^{110} のアリーレン基としては、1,2-フェニレン基、1,8-ナフチレン基等が、アルキレン基としては、メチレン基、1,2-エチレン基、1,3-プロピレン基、1,4-ブチレン基、1-フェニル-1,2-エチレン基、ノルボルナン-2,3-ジイル基等が、アルケニレン基としては、1,2-ビニレン基、1-フェニル-1,2-ビニレン基、5-ノルボルナン-2,3-ジイル基等が挙げられる。 R^{111} のアルキル基としては、 $R^{101a} \sim R^{101c}$ と同様のものが、アルケニル基としては、ビニル基、1-プロペニル基、アリル基、1-ブテニル基、3-ブテニル基、イソプレニル基、1-ペンテニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基、ジメチルアリル基、1-ヘキセニル基、3-ヘキセニル基、5-ヘキセニル基、1-ヘプテニル基、3-ヘプテニル基、6-ヘプテ

ニル基、7-オクテニル基等が、アルコキシアルキル基としては、メトキシメチル基、エトキシメチル基、プロポキシメチル基、ブトキシメチル基、ペンチロキシメチル基、ヘキシロキシメチル基、ヘプチロキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、プロポキシエチル基、ブトキシエチル基、ペンチロキシエチル基、ヘキシロキシエチル基、メトキシプロピル基、エトキシプロピル基、プロポキシプロピル基、ブトキシプロピル基、メトキシブチル基、エトキシブチル基、プロポキシブチル基、メトキシペンチル基、エトキシペンチル基、メトキシヘキシル基、メトキシヘプチル基等が挙げられる。

【0050】

なお、更に置換されていてもよい炭素数1～4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基等が、炭素数1～4のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*tert*-ブトキシ基等が、炭素数1～4のアルキル基、アルコキシ基、ニトロ基又はアセチル基で置換されていてもよいフェニル基としては、フェニル基、トリル基、*p-tert*-ブトキシフェニル基、*p*-アセチルフェニル基、*p*-ニトロフェニル基等が、炭素数3～5のヘテロ芳香族基としては、ピリジル基、フリル基等が挙げられる。

【0051】

具体的には、オニウム塩、ジアゾメタン誘導体、グリオキシム誘導体、 β -ケトスルホン誘導体、ニトロベンジルスルホネート誘導体、スルホン酸エステル誘導体、*N*-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル誘導体等が挙げられる。

【0052】

より具体的には、オニウム塩としては、トリフルオロメタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(*p-tert*-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、*p*-トルエンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、*p*-トルエンスルホン酸(*p-tert*-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフル

オロメタンスルホン酸 (p-tert-ブトキシフェニル) ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ビス (p-tert-ブトキシフェニル) フェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス (p-tert-ブトキシフェニル) スルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸 (p-tert-ブトキシフェニル) ジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ビス (p-tert-ブトキシフェニル) フェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリス (p-tert-ブトキシフェニル) スルホニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、ブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリメチルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリメチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル (2-オキシシクロヘキシル) スルホニウム、p-トルエンスルホン酸シクロヘキシルメチル (2-オキシシクロヘキシル) スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリナフチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル (2-オキシシクロヘキシル) スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸 (2-ノルボニル) メチル (2-オキシシクロヘキシル) スルホニウム、エチレンビス [メチル (2-オキシシクロペンチル) スルホニウムトリフルオロメタンスルホナート]、1, 2'-ナフチルカルボニルメチルテトラヒドロチオフェニウムトリフレート等が挙げられる。

【0053】

ジアゾメタン誘導体としては、ビス (ベンゼンスルホニル) ジアゾメタン、ビス (p-トルエンスルホニル) ジアゾメタン、ビス (キシレンスルホニル) ジアゾメタン、ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (シクロペンチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (n-ブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (イソブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (sec-ブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (n-プロピルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (イソプ

ロピルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (tert-ブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (n-アミルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (イソアミルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (sec-アミルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (tert-アミルスルホニル) ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(tert-ブチルスルホニル) ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(tert-アミルスルホニル) ジアゾメタン、1-tert-アミルスルホニル-1-(tert-ブチルスルホニル) ジアゾメタン等が挙げられる。

【0054】

グリオキシム誘導体としては、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)- α -ジフェニルグリオキシム、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)- α -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)-2,3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)-2-メチル-3,4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)- α -ジフェニルグリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)- α -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)-2,3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)-2-メチル-3,4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(メタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(トリフルオロメタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(1,1,1-トリフルオロエタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(tert-ブタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(パーフルオロオクタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(シクロヘキサンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(ベンゼンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(p-フルオロベンゼンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(p-tert-ブチルベンゼンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(キシレンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-

ー（カンファースルホニル）ー α ージメチルグリオキシム等が挙げられる。

【0055】

ビススルホン誘導体としては、ビスナフチルスルホニルメタン、ビストリフルオロメチルスルホニルメタン、ビスメチルスルホニルメタン、ビスエチルスルホニルメタン、ビスプロピルスルホニルメタン、ビスイソプロピルスルホニルメタン、ビス-p-ートルエンスルホニルメタン、ビスベンゼンスルホニルメタン等が挙げられる。

【0056】

β -ケトスルホン誘導体としては、2-シクロヘキシルカルボニル-2-（p-ートルエンスルホニル）プロパン、2-イソプロピルカルボニル-2-（p-ートルエンスルホニル）プロパン等が挙げられる。

ジスルホン誘導体として、ジフェニルジスルホン、ジシクロヘキシルジスルホン等が挙げられる。

【0057】

ニトロベンジルスルホネート誘導体としては、p-ートルエンスルホン酸2，6-ジニトロベンジル、p-ートルエンスルホン酸2，4-ジニトロベンジル等が挙げられる。

【0058】

スルホン酸エステル誘導体としては、1，2，3-トリス（メタンスルホニルオキシ）ベンゼン、1，2，3-トリス（トリフルオロメタンスルホニルオキシ）ベンゼン、1，2，3-トリス（p-ートルエンスルホニルオキシ）ベンゼン等が挙げられる。

【0059】

N-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル誘導体としては、N-ヒドロキシスクシンイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドエタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-プロパンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド2-プロパンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-ペンタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ

スクシンイミド1-オクタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドp-トルエンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドp-メトキシベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド2-クロロエタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド-2, 4, 6-トリメチルベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-ナフタレンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド2-ナフタレンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-2-フェニルスクシンイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシマレイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシマレイミドエタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-2-フェニルマレイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシグルタルイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシグルタルイミドベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシフタルイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシフタルイミドベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシフタルイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシフタルイミドp-トルエンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタルイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタルイミドベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミドp-トルエンスルホン酸エステル等が挙げられる。

【0060】

好ましくは、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリナフチルスルホニウム、トリフルオ

ロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル（2-オキソシクロヘキシル）スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸（2-ノルボニル）メチル（2-オキソシクロヘキシル）スルホニウム、1, 2'-ナフチルカルボニルメチルテトラヒドロチオフェニウムトリフレート等のオニウム塩、ビス（ベンゼンスルホニル）ジアゾメタン、ビス（p-トルエンスルホニル）ジアゾメタン、ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（n-ブチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（イソブチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（sec-ブチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（n-プロピルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（イソプロピルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（tert-ブチルスルホニル）ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス-O-（p-トルエンスルホニル）- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-（n-ブタンスルホニル）- α -ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体、ビスナフチルスルホニルメタン等のビススルホン誘導体、N-ヒドロキシスクシンイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-プロパンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド2-プロパンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-ペンタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドp-トルエンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタルイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタルイミドベンゼンスルホン酸エステル等のN-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル誘導体が用いられる。

なお、上記酸発生剤は1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。一般に、オニウム塩は矩形性向上効果に優れ、ジアゾメタン誘導体及びグリオキシム誘導体は定在波低減効果に優れるため、両者を組み合わせることによりプロファイルの微調整を行うことが可能である。

【0061】

酸発生剤の添加量は、ベース樹脂100重量部に対して好ましくは0.1～1.5重量部、より好ましくは0.5～8重量部である。酸発生剤の添加量が上記範囲を下回ると許容限界以下の低感度となる場合があり、上回ると透過率低下等のために解像性が低下したり、また、低分子成分過剰により耐熱性が低下する場合

がある。

【 0 0 6 2 】

本発明で使用される有機溶剤としては、チオール誘導体、ジスルフィド誘導体、チオールスルホナート誘導体、ベース樹脂、酸発生剤、その他の添加剤等が溶解可能な有機溶剤であればいずれでもよい。このような有機溶剤としては、例えばシクロヘキサノン、メチル-2-n-アミルケトン等のケトン類、3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール等のアルコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ピルビン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸tert-ブチル、プロピオン酸tert-ブチル、プロピレングリコールモノtert-ブチルエーテルアセテート等のエステル類が挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。本発明では、これらの有機溶剤の中でもレジスト成分中の酸発生剤の溶解性が最も優れているジエチレングリコールジメチルエーテルや1-エトキシ-2-プロパノールの他、安全溶剤であるプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びその混合溶剤が好ましく使用される。

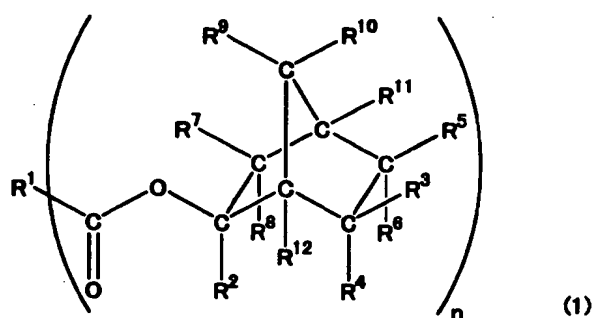
【 0 0 6 3 】

有機溶剤の使用量は、ベース樹脂100重量部に対して200～1,000重量部、特に400～800重量部が好適である。

【 0 0 6 4 】

本発明のレジスト材料は、溶解制御剤として下記一般式(1)で示されるエステル化合物を添加することもできる。

【化 1 3】



ここで、 R^1 は炭素数4～40の直鎖状、分岐状又は環状のヘテロ原子を含んでも良い n 価（ n は1～8）の飽和又は不飽和の炭化水素基を示す。

【0065】

具体的な例としては、(i) 炭素数4～30、好ましくは6～25、更に好ましくは8～20の直鎖状又は分岐状の脂肪族飽和炭化水素又は下記式Group Aに示す脂環式飽和炭化水素、(ii) (i)の任意の位置の1個又は複数個の水素原子を直鎖状、分岐状又は環状の好ましくは炭素数1～20、特に1～10のアルキル基で置換した炭化水素、(iii) (i)又は(ii)の任意の位置の炭素-炭素結合を不飽和化して1個又は複数個の二重結合又は三重結合を導入した炭化水素、(iv) (i)～(iii)の任意の位置の1個又は複数個の CH_2 、 CH 又は C を O 、 N 、 NH 、 S 、 SO 又は SO_2 に置換した炭化水素、又は(v) (i)～(iv)の任意の位置の1個又は複数個の水素原子を下記のヘテロ原子（酸素、窒素、硫黄、ハロゲン等）を含む原子団又はこの原子団を含有するアルキル基もしくはアリール基で置換した炭化水素において、これら(i)～(v)の炭化水素の任意の位置の n 個の水素原子を除いて結合手を導入した炭化水素基で、基全体としての炭素数が4～40のものが挙げられる。

【0066】

この場合、このヘテロ原子を含む原子団としては、フッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子、水酸基、メトキシ、エトキシ、ブトキシ、tert-ブトキシ等のアルコキシ基、フェニルオキシ等のアリーロキシ基、ホルミル基、メチルカルボニル、tert-ブチルカルボニル等のアルキルカルボニル基、フェニルカルボ

ニル等のアリールカルボニル基、カルボキシ基、メトキシカルボニル、tert-ブトキシカルボニル等のアルコキシカルボニル基、フェニルオキシカルボニル等のアリーロキシカルボニル基、シアノ基、アミノ基、メチルアミノ、ジメチルアミノ等のアルキルアミノ基、フェニルアミノ、ジフェニルアミノ等のアリールアミノ基、メルカプト基、メチルチオ等のアルキルチオ基、フェニルチオ等のアリールチオ基、カルバモイル基、ジメチルカルバモイル等のアルキルカルバモイル基、ジフェニルカルバモイル等のアリールカルバモイル基、メチルカルボニルアミノ等のアルキルカルボニルアミノ基、フェニルカルボニルアミノ等のアリールカルボニルアミノ基、スルホ基、オキソ基、イミノ基等の他、上記原子団を含有するメチル、エチル、ブチル等のアルキル基やフェニル等のアリール基等が挙げられる。

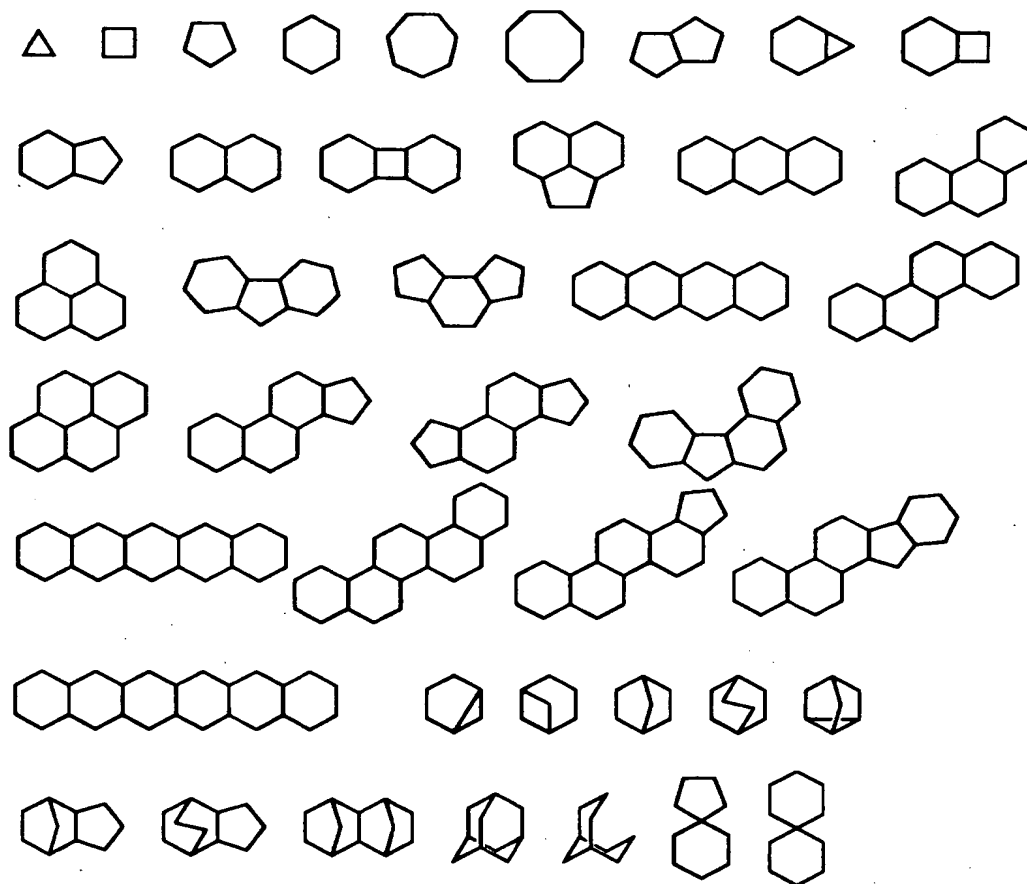
【 0 0 6 7 】

なお、 R^1 は、基全体としての炭素数が4～40、好ましくは6～35、更に好ましくは8～30である。

【 0 0 6 8 】

【化 14】

Group A



【0069】

R^2 は、炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又は炭素数6～20のアルキル基等で置換されていてもよいアリール基を示す。直鎖状、分岐状、環状のアルキル基として、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*tert*-アミル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチルメチル基、シクロペンチルエチル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基等を例示できる。アルキル基等で置換されていてもよいアリール基として、具体的には、フェニル基、メチルフェニル基、ナフチル基、アンスリル基、フェナンスリル基、ピレニル基等を例示できる。

【0070】

$R^3 \sim R^{12}$ は、それぞれ独立に水素原子、又は炭素数1～15の非置換又はハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ホルミル基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、シアノ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、カルバモイル基、アルキルカルバモイル基、アリールカルバモイル基、アルキルカルボニルアミノ基、アリールカルボニルアミノ基、スルホ基、オキソ基、イミノ基から選ばれる原子団で置換された直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基である。 R^3 と R^4 、 R^3 と R^5 、 R^4 と R^6 、 R^5 と R^6 、 R^5 と R^7 、 R^5 と R^{10} 、 R^5 と R^{11} 、 R^6 と R^8 、 R^6 と R^{11} 、 R^7 と R^8 、 R^7 と R^9 、 R^7 と R^{11} 、 R^8 と R^{11} 、 R^9 と R^{10} 、 R^9 と R^{11} 、 R^{10} と R^{11} は、それぞれ環を形成してもよく、この場合各基はそれぞれ独立に炭素数1～15の非置換又はハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ホルミル基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、シアノ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、カルバモイル基、アルキルカルバモイル基、アリールカルバモイル基、アルキルカルボニルアミノ基、アリールカルボニルアミノ基、スルホ基、オキソ基、イミノ基から選ばれる原子団で置換された直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基である。 R^3 と R^5 、 R^5 と R^{11} 、 R^7 と R^{11} 、 R^9 と R^{11} は、単結合して、これらの基が結合している炭素-炭素間で二重結合を形成していてもよい。

なお、上記原子団の具体例としては、 R^1 で説明したものと同様のものを例示することができる。

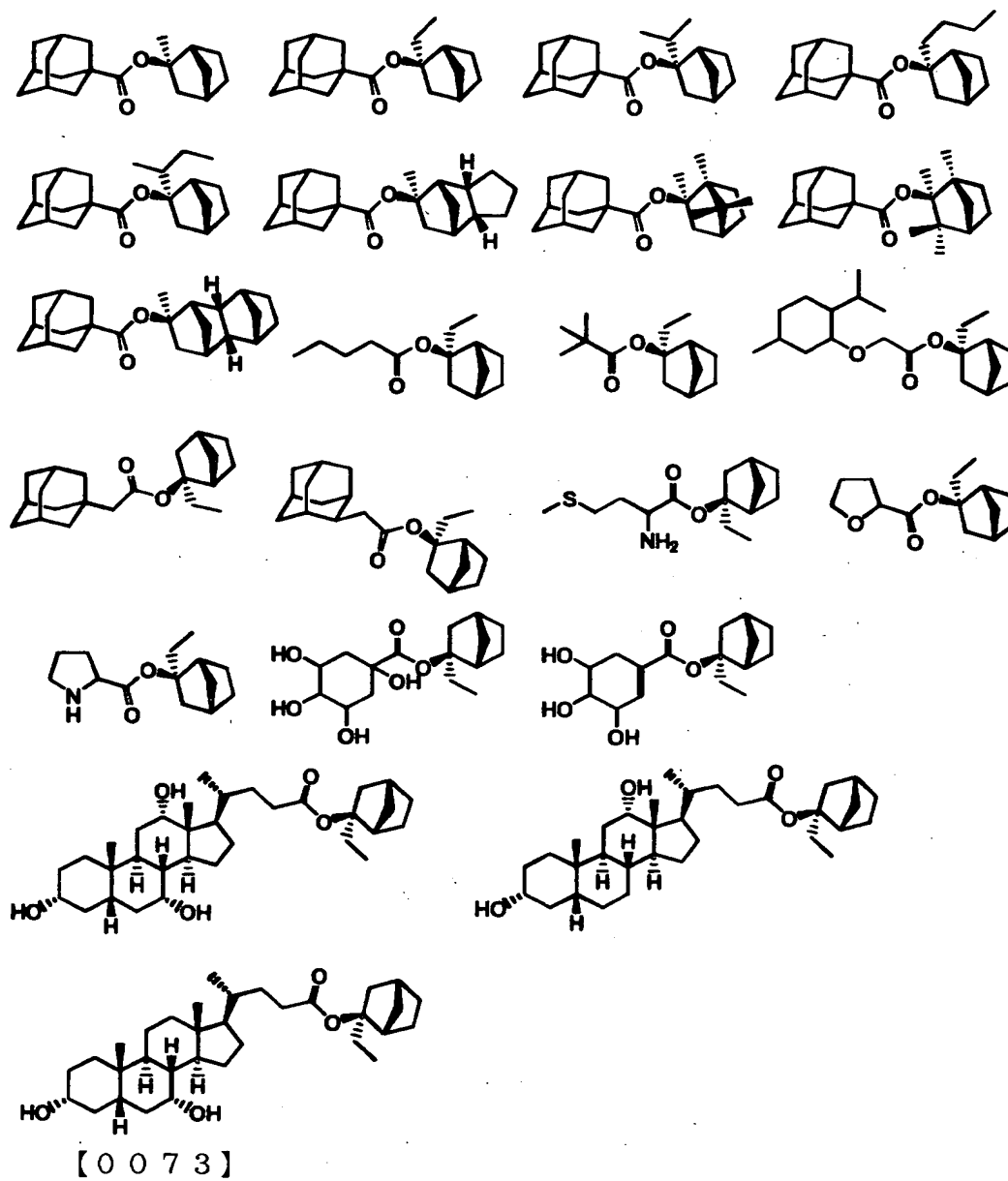
また、一般式(1)において、 n は1～8、好ましくは1～6の整数、更に好ましくは $n=1$ 、2、3又は4である。

【0071】

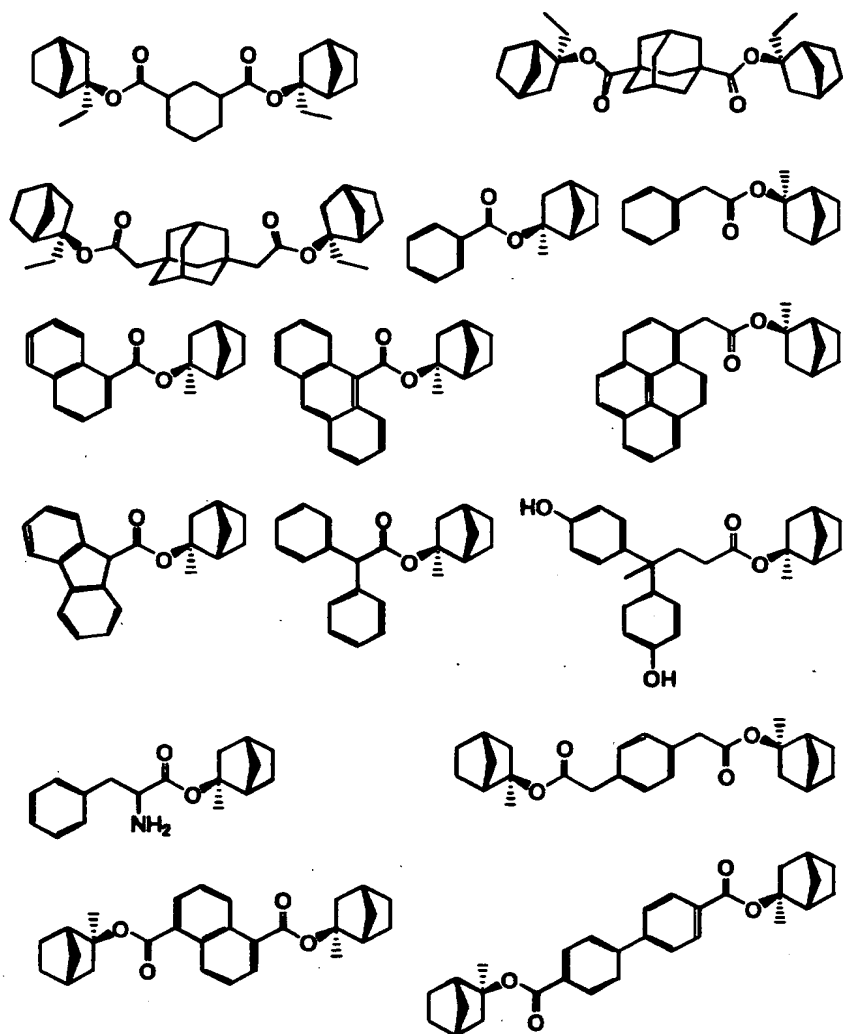
一般式(1)で示されるエステル化合物の具体例としては、下記に示すもの及び後述する実施例に示すものが挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0072】

【化 15】



【化 16】



【0074】

上記溶解制御剤の配合量は、ベース樹脂100重量部に対し、0～50重量部、好ましくは5～50重量部、より好ましくは10～30重量部であり、単独又は2種以上を混合して使用できる。配合量が5重量部に満たないと解像性の向上がない場合があり、50重量部を超えるとパターンの膜減りが生じ、解像度が低下する場合がある。

【0075】

なお、上記のような溶解制御剤は、カルボキシ基を有する化合物に対し、有機化学的処方を用いて酸不安定基を導入することにより合成される。

【0076】

更に、本発明のレジスト材料には、塩基性化合物を配合することができる。

塩基性化合物としては、酸発生剤より発生する酸がレジスト膜中に拡散する際の拡散速度を抑制することができる化合物が適している。塩基性化合物の配合により、レジスト膜中での酸の拡散速度が抑制されて解像度が向上し、露光後の感度変化を抑制したり、基板や環境依存性を少なくし、露光余裕度やパターンプロファイル等を向上することができる。

【0077】

このような塩基性化合物としては、第一級、第二級、第三級の脂肪族アミン類、混成アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシ基を有する含窒素化合物、スルホニル基を有する含窒素化合物、水酸基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体等が挙げられる。

【0078】

具体的には、第一級の脂肪族アミン類として、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、イソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、イソブチルアミン、*sec*-ブチルアミン、*tert*-ブチルアミン、ペンチルアミン、*tert*-アミルアミン、シクロペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、セチルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン等が例示される。

【0079】

第二級の脂肪族アミン類として、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-*sec*-ブチルアミン、ジペンチルアミン、ジシクロペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジドデシルアミン、ジセチルアミン、*N,N*-ジメチルメチレンジアミン、*N,N*-ジメチルエチレンジアミン、*N,N*-ジメチルテトラエチレンペンタミン等が例示される。

【0080】

第三級の脂肪族アミン類として、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-*n*-プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリ-*sec*-ブチルアミン、トリペンチルアミン、トリシクロペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン、トリセチルアミン、N, N, N', N'-テトラメチルメチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルテトラエチレンペンタミン等が例示される。

【0081】

また、混成アミン類としては、例えばジメチルエチルアミン、メチルエチルプロピルアミン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、ベンジルジメチルアミン等が例示される。芳香族アミン類及び複素環アミン類の具体例としては、アニリン誘導体（例えばアニリン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、N-プロピルアニリン、N, N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、エチルアニリン、プロピルアニリン、トリメチルアニリン、2-ニトロアニリン、3-ニトロアニリン、4-ニトロアニリン、2, 4-ジニトロアニリン、2, 6-ジニトロアニリン、3, 5-ジニトロアニリン、N, N-ジメチルトルイジン等）、ジフェニル（*p*-トリル）アミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、フェニレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタレン、ピロール誘導体（例えばピロール、2H-ピロール、1-メチルピロール、2, 4-ジメチルピロール、2, 5-ジメチルピロール、N-メチルピロール等）、オキサゾール誘導体（例えばオキサゾール、イソオキサゾール等）、チアゾール誘導体（例えばチアゾール、イソチアゾール等）、イミダゾール誘導体（例えばイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等）、ピラゾール誘導体、フラザン誘導体、ピロリン誘導体（例えばピロリン、2-メチル-1-ピロリン等）、ピロリジン誘導体（例えばピロリジン、N-メチルピロリジン、ピロリジノン、N-メチルピロリドン等）、イミダゾリン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ピリジン誘導体（例えばピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ブチルピリ

ジン、4-(1-ブチルペンチル)ピリジン、ジメチルピリジン、トリメチルピリジン、トリエチルピリジン、フェニルピリジン、3-メチル-2-フェニルピリジン、4-tert-ブチルピリジン、ジフェニルピリジン、ベンジルピリジン、メトキシピリジン、ブトキシピリジン、ジメトキシピリジン、1-メチル-2-ピリドン、4-ピロリジノピリジン、1-メチル-4-フェニルピリジン、2-(1-エチルプロピル)ピリジン、アミノピリジン、ジメチルアミノピリジン等)、ピリダジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾリジン誘導体、ピペリジン誘導体、ピペラジン誘導体、モルホリン誘導体、インドール誘導体、イソインドール誘導体、1H-インダゾール誘導体、インドリン誘導体、キノリン誘導体(例えばキノリン、3-キノリンカルボニトリル等)、イソキノリン誘導体、シンノリン誘導体、キナゾリン誘導体、キノキサリン誘導体、フタラジン誘導体、プリン誘導体、プテリジン誘導体、カルバゾール誘導体、フェナントリジン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、1,10-フェナントロリン誘導体、アデニン誘導体、アデノシン誘導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラシル誘導体、ウリジン誘導体等が例示される。

【0082】

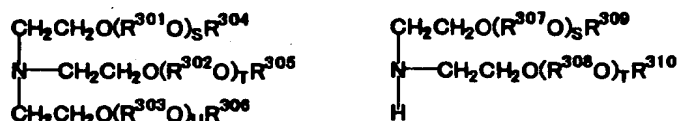
更に、カルボキシ基を有する含窒素化合物としては、例えばアミノ安息香酸、インドールカルボン酸、アミノ酸誘導体(例えばニコチン酸、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、グリシルロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、スレオニン、リジン、3-アミノピラジン-2-カルボン酸、メトキシアラニン)等が例示され、スルホニル基を有する含窒素化合物として3-ピリジンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム等が例示され、水酸基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物としては、2-ヒドロキシピリジン、アミノクレゾール、2,4-キノリンジオール、3-インドールメタノールヒドレート、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2,2'-イミノジエタノール

、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、4-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン、2-(2-ヒドロキシエチル)ピリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、1-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル]ピペラジン、ピペリジンエタノール、1-(2-ヒドロキシエチル)ピロリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリジノン、3-ピペリジノ-1, 2-プロパンジオール、3-ピロリジノ-1, 2-プロパンジオール、8-ヒドロキシユロリジン、3-クイヌクリジノール、3-トロパノール、1-メチル-2-ピロリジンエタノール、1-アジリジンエタノール、N-(2-ヒドロキシエチル)フタルイミド、N-(2-ヒドロキシエチル)イソニコチンアミド等が例示される。アミド誘導体としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド等が例示される。イミド誘導体としては、フタルイミド、サクシンイミド、マレイミド等が例示される。

【0083】

更に、下記一般式(B1)及び(B2)で示される塩基性化合物を配合することとできる。

【化17】



B1

B2

(上式中、 R^{301} 、 R^{302} 、 R^{303} 、 R^{307} 、 R^{308} はそれぞれ独立して直鎖状、分岐鎖状又は環状の炭素数1~20のアルキレン基、 R^{304} 、 R^{305} 、 R^{306} 、 R^{309} 、 R^{310} は水素原子、炭素数1~20のアルキル基、アルキルカルボニル基又はアミノ基を示し、 R^{304} と R^{305} 、 R^{304} と R^{306} 、 R^{305} と R^{307} 、 R^{304} と R^{305} と R^{306} 、 R^{309} と R^{310} はそれぞれ結合して環を形成してもよい。S、T、Uはそれぞれ0~20の整数である。但し、S、T、U=0のとき、 R^{304} 、 R^{305} 、 R^{306} 、 R^{309} 、 R^{310} は水素原子を含まない。)

【0084】

ここで、 R^{301} 、 R^{302} 、 R^{303} 、 R^{307} 、 R^{308} のアルキレン基としては、炭素数1～20、好ましくは1～10、更に好ましくは1～8のものであり、具体的には、メチレン基、エチレン基、*n*-プロピレン基、イソプロピレン基、*n*-ブチレン基、イソブチレン基、*n*-ペンチレン基、イソペンチレン基、ヘキシレン基、ノニレン基、デシレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等が挙げられる。

【0085】

また、 R^{304} 、 R^{305} 、 R^{306} 、 R^{309} 、 R^{310} のアルキル基としては、炭素数1～20、好ましくは1～8、更に好ましくは1～6のものであり、これらは直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよい。具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

【0086】

更に、 R^{304} と R^{305} 、 R^{304} と R^{306} 、 R^{305} と R^{306} 、 R^{304} と R^{305} と R^{306} 、 R^{309} と R^{310} が環を形成する場合、その環の炭素数は1～20、より好ましくは1～8、更に好ましくは1～6であり、またこれらの環は炭素数1～6、特に1～4のアルキル基が分岐していてもよい。

【0087】

S、T、Uはそれぞれ0～20の整数であり、より好ましくは1～10、更に好ましくは1～8の整数である。

【0088】

上記(B1)、(B2)の化合物として具体的には、トリス{2-(メトキシメトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス[2-{(2-メトキシエトキシ)メトキシ}エチル]アミン、トリス{2-(2-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシエトキシ)エチル}ア

ミン、トリス〔2-(1-エトキシプロポキシ)エチル〕アミン、トリス〔2-((2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ)エチル〕アミン、トリス(2-アセトキシエチル)アミン、トリス(2-イソブテリルオキシエチル)アミン、トリス(2-プロピオニルオキシエチル)アミン、トリス(2-バレリルオキシエチル)アミン、トリス(2-ブチリルオキシエチル)アミン、トリス(2-ピバロイルオキシエチル)アミン、4, 7, 13, 16, 21, 24-ヘキサオキサー1, 10-ジアザビシクロ[8. 8. 8]ヘキサコサン、4, 7, 13, 18-テトラオキサー1, 10-ジアザビシクロ[8. 5. 5]エイコサン、1, 4, 10, 13-テトラオキサー7, 16-ジアザビシクロオクタデカン、1-アザー12-クラウン-4、1-アザー15-クラウン-5、1-アザー18-クラウン-6等が挙げられる。特に第三級アミン、アニリン誘導体、ピロリジン誘導体、ピリジン誘導体、キノリン誘導体、アミノ酸誘導体、水酸基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体、トリス〔2-(メトキシメトキシ)エチル〕アミン、トリス〔(2-(2-メトキシエトキシ)エチル)アミン、トリス〔2-((2-メトキシエトキシ)メチル)エチル〕アミン、1-アザー15-クラウン-5等が好ましい。

【0089】

上記塩基性化合物の配合量は、酸発生剤1重量部に対して0.001~10重量部、好ましくは0.01~1重量部である。配合量が0.001重量部未満であると添加剤としての効果が十分に得られない場合があり、10重量部を超えると解像度や感度が低下する場合がある。

【0090】

更に、本発明のレジスト材料には、分子内に $\equiv\text{C}-\text{COOH}$ で示される基を有する化合物を配合することができる。

【0091】

分子内に $\equiv\text{C}-\text{COOH}$ で示される基を有する化合物としては、例えば下記I群及びII群から選ばれる1種又は2種以上の化合物を使用することができるが、これらに限定されるものではない。本成分の配合により、レジストのPED安

定性が向上し、窒化膜基板上でのエッジラフネスが改善される。

〔I 群〕

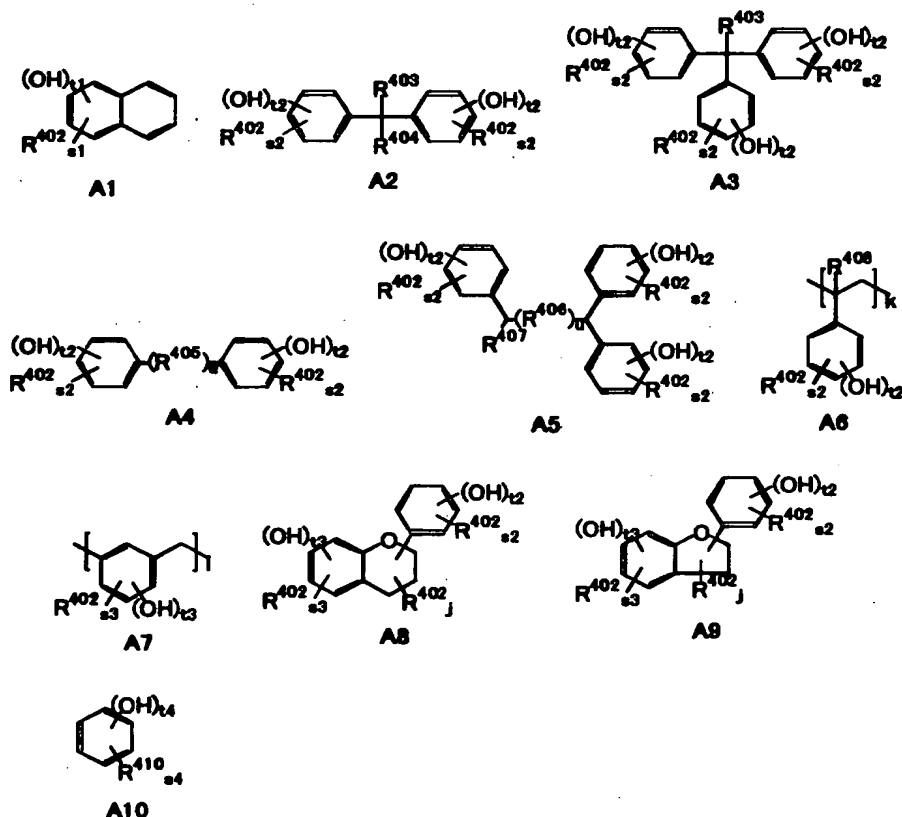
下記一般式 (A 1) ~ (A 1 0) で示される化合物のフェノール性水酸基の水素原子の一部又は全部を $-R^{401}-COOH$ (R^{401} は炭素数 1 ~ 10 の直鎖状又は分岐状のアルキレン基) により置換してなり、かつ分子中のフェノール性水酸基 (C) と $\equiv C-COOH$ で示される基 (D) とのモル比率が $C / (C + D) = 0.1 \sim 1.0$ である化合物。

〔I I 群〕

下記一般式 (A 1 1) ~ (A 1 5) で示される化合物。

【0092】

〔化 1 8〕



(但し、式中 R^{408} は水素原子又はメチル基を示す。 R^{402} 、 R^{403} はそれぞれ水素原子又は炭素数 1 ~ 8 の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基を示す。 R^{404} は水素原子又は炭素数 1 ~ 8 の直鎖状又は分岐状のアルキル基又は

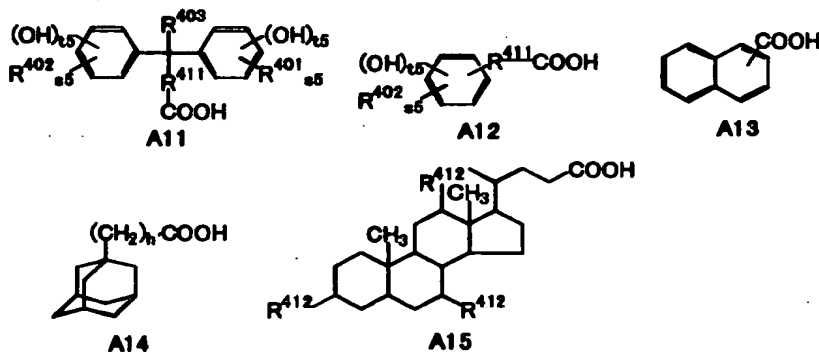
アルケニル基、或いは $-(R^{409})_h-COOR'$ 基 (R' は水素原子又は $-R^{409}-COOH$) を示す。 R^{405} は $-(CH_2)_i-$ ($i = 2 \sim 10$)、炭素数 6 ~ 10 のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子を示す。

R^{406} は炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基、炭素数 6 ~ 10 のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子を示す。 R^{407} は水素原子又は炭素数 1 ~ 8 の直鎖状又は分岐状のアルキル基、アルケニル基、それぞれ水酸基で置換されたフェニル基又はナフチル基を示す。 R^{409} は炭素数 1 ~ 10 の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 R^{410} は水素原子又は炭素数 1 ~ 8 の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基又は $-R^{411}-COOH$ 基を示す。

R^{411} は炭素数 1 ~ 10 の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 j は 0 ~ 5 の整数である。 u 、 h は 0 又は 1 である。 s_1 、 t_1 、 s_2 、 t_2 、 s_3 、 t_3 、 s_4 、 t_4 はそれぞれ $s_1 + t_1 = 8$ 、 $s_2 + t_2 = 5$ 、 $s_3 + t_3 = 4$ 、 $s_4 + t_4 = 6$ を満足し、かつ各フェニル骨格中に少なくとも 1 つの水酸基を有するような数である。 κ は式 (A 6) の化合物を重量平均分子量 1,000 ~ 5,000 とする数である。 λ は式 (A 7) の化合物を重量平均分子量 1,000 ~ 10,000 とする数である。)

【0093】

【化 19】



(上式中、 R^{402} 、 R^{403} 、 R^{411} は上記と同様の意味を示す。 R^{412} は水素原子又は水酸基を示す。 s_5 、 t_5 は、 $s_5 \geq 0$ 、 $t_5 \geq 0$ で、 $s_5 + t_5 \leq 5$ を満足

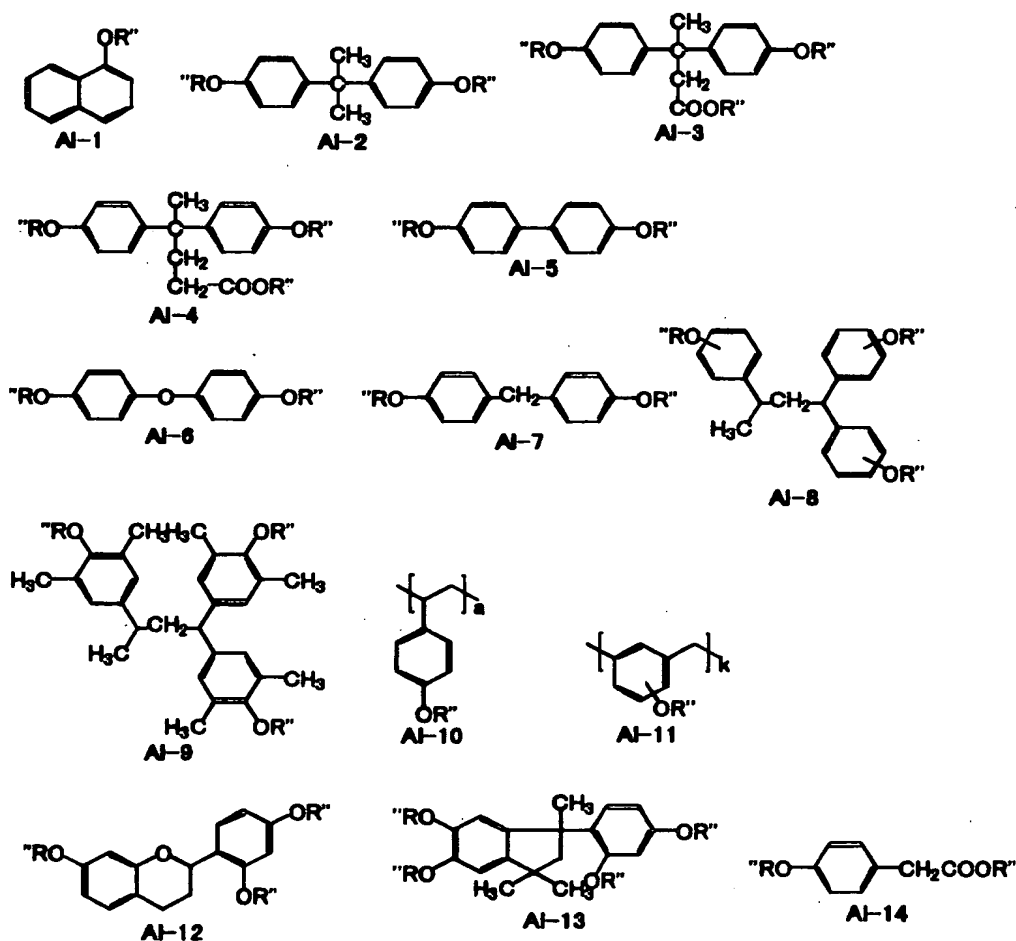
する数である。h' は0又は1である。)

【0094】

本成分として、具体的には下記一般式A I-1~14及びA I I-1~10で示される化合物を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0095】

【化20】

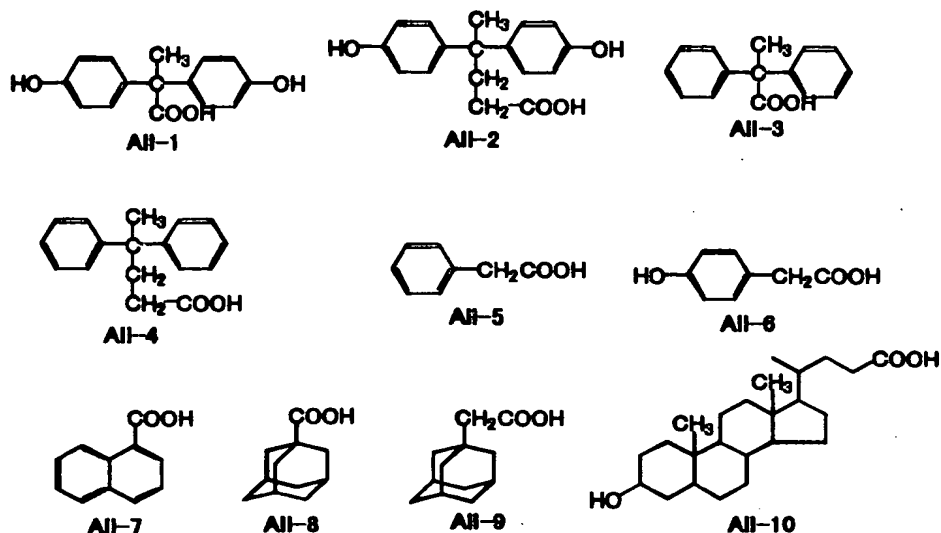


【0096】

(上式中、R'' は水素原子又はCH₂COOH基を示し、各化合物においてR'' の10~100モル%はCH₂COOH基である。α、κは上記と同様の意味を示す。)

【0097】

【化21】



【0098】

なお、上記分子内に $\equiv\text{C}-\text{COOH}$ で示される基を有する化合物は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0099】

上記分子内に $\equiv\text{C}-\text{COOH}$ で示される基を有する化合物の添加量は、ベース樹脂100重量部に対して0～5重量部、好ましくは0.1～5重量部、より好ましくは0.1～3重量部、更に好ましくは0.1～2重量部である。5重量部より多いとレジスト材料の解像性が低下する場合がある。

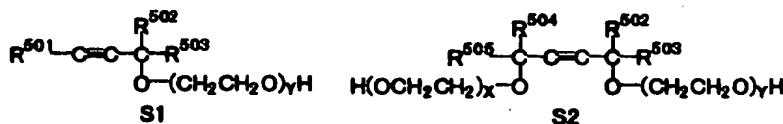
【0100】

更に、本発明のレジスト材料には、添加剤としてアセチレンアルコール誘導体を配合することができ、これにより保存安定性を更に向上させ、また、塗布性を向上させることができる。

【0101】

アセチレンアルコール誘導体としては、下記一般式(S1)、(S2)で示されるものを好適に使用することができる。

【化 2 2】



(上式中、 R^{501} 、 R^{502} 、 R^{503} 、 R^{504} 、 R^{505} はそれぞれ水素原子、又は炭素数 1～8 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、X、Y は 0 又は正数を示し、下記値を満足する。 $0 \leq X \leq 30$ 、 $0 \leq Y \leq 30$ 、 $0 \leq X+Y \leq 40$ である。)

【0 1 0 2】

アセチレンアルコール誘導体として好ましくは、サーフィノール 6 1、サーフィノール 8 2、サーフィノール 1 0 4、サーフィノール 1 0 4 E、サーフィノール 1 0 4 H、サーフィノール 1 0 4 A、サーフィノール TG、サーフィノール PC、サーフィノール 4 4 0、サーフィノール 4 6 5、サーフィノール 4 8 5 (Air Products and Chemicals Inc. 製)、サーフィノール E 1 0 0 4 (日信化学工業社製) 等が挙げられる。

【0 1 0 3】

上記アセチレンアルコール誘導体の添加量は、レジスト組成物 1 0 0 重量%中 0. 0 1～2 重量%、より好ましくは 0. 0 2～1 重量%である。0. 0 1 重量%より少ないと塗布性及び保存安定性の改善効果が十分に得られない場合があり、2 重量%より多いとレジスト材料の解像性が低下する場合がある。

【0 1 0 4】

本発明のレジスト材料には、上記成分以外に任意成分として、好ましくは、塗布性を向上させるために慣用されている界面活性剤を添加することができる。なお、任意成分の添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量とすることができる。

【0 1 0 5】

ここで、界面活性剤としては非イオン性のものが好ましく、パーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノール、フッ素化アルキルエステル、パーフルオロアルキルアミンオキサイド、パーフルオロアルキル EO 付加物、含フッ素オルガ

ノシロキサン系化合物等が挙げられる。例えばフロラード「FC-430」、「FC-431」（いずれも住友スリーエム社製）、サーフロン「S-141」、「S-145」（いずれも旭硝子社製）、ユニダイン「DS-401」、「DS-403」、「DS-451」（いずれもダイキン工業社製）、メガファック「F-8151」（大日本インキ工業社製）、「X-70-092」、「X-70-093」（いずれも信越化学工業社製）等を挙げることができる。好ましくは、フロラード「FC-430」（住友スリーエム社製）、「X-70-093」（信越化学工業社製）が挙げられる。

【0106】

本発明のレジスト材料を使用してパターンを形成するには、公知のリソグラフィ技術を採用して行うことができ、例えばシリコンウエハー等の基板上にスピニング等の手法で膜厚が0.2～2.0 μm となるように塗布し、これをホットプレート上で60～150℃、1～10分間、好ましくは80～130℃、1～5分間プリバークする。次いで目的のパターンを形成するためのマスクを上記のレジスト膜上にかざし、遠紫外線、エキシマレーザー、X線等の高エネルギー線もしくは電子線を露光量1～200 mJ/cm^2 程度、好ましくは5～100 mJ/cm^2 程度となるように照射した後、ホットプレート上で60～150℃、1～5分間、好ましくは80～130℃、1～3分間ポストエクスポージャバーク（PEB）する。更に、0.1～5%、好ましくは2～3%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）等のアルカリ水溶液の現像液を用い、0.1～3分間、好ましくは0.5～2分間、浸漬（dip）法、パドル（puddle）法、スプレー（spray）法等の常法により現像することにより基板上に目的のパターンが形成される。なお、本発明材料は、特に高エネルギー線の中でも193～248 nmの遠紫外線又はエキシマレーザー、X線及び電子線による微細パターンニングに最適である。また、上記範囲を上限及び下限から外れる場合は、目的のパターンを得ることができない場合がある。

【0107】

【実施例】

以下、実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制

限されるものではない。

実施例及び比較例

チオール誘導体 (PEDS 1~4)、ジスルフィド誘導体 (PEDS 5)、チオールスルホナート誘導体 (PEDS 6) について、レジスト材料にした際の性能を評価した。また、比較のため、上記ビス (アルキルスルホニル) メタン誘導体を用いないレジスト材料も調製し、同様な性能評価を行った。

各成分については、下記式で示されるポリマー (Polymer 1~7)、酸発生剤 (PAG 1~4)、溶解制御剤 (DRR 1、2)、分子内に $\equiv\text{C}-\text{COOH}$ で示される基を有する化合物 (ACC 1) より適当なものを選択し、表1と表3に示す通り配合した。溶剤は、FC-430 (住友スリーエム社製) を0.05重量%含むものを用いた。なお、各レジスト材料に用いる溶剤及び塩基性化合物は、下記の通りである。

PGMEA : プロピレングリコールメチルエーテルアセテート

CyHo : シクロヘキサノン

TEA : トリエタノールアミン

TMMEA : トリス (2-メトキシメトキシエチル) アミン

TAEA : トリス (2-アセトキシエチル) アミン

【0108】

実施例1~21

下記表に示す組成でレジスト材料を調合した後、孔径 $0.2\ \mu\text{m}$ のテフロン製フィルターで濾過し、レジスト液とした。レジスト液をARC 25-8 (日産化学製) $77\ \text{nm}$ で被膜されたシリコンウエハー上へスピンコーティングし、 $0.4\ \mu\text{m}$ の厚さに塗布した。次いで、このシリコンウエハーをホットプレートを用いて 110°C で90秒間バークした。これをArFエキシマレーザーステッパー (ニコン社製、 $\text{NA}=0.55$) を用いて露光し、 110°C で90秒間バーク (PEB) を施し、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で現像を行ったところ、ポジ型のパターンを得ることができた。

レジスト材料の評価は以下の項目について行った。まず、 $0.20\ \mu\text{m}$ のラインアンドスペースを1:1で解像する露光量を求め、感度 (mJ/cm^2) とし

た。次に、この露光量における分離しているラインアンドスペースの最小線幅 (μm) を評価レジストの解像度とした。解像したレジストパターンの形状は、走査型電子顕微鏡を用いて観察した。

PED安定性評価に関しては、上記で求めた露光量にて、ケミカルフィルター装着のステッパー内で、露光からPEBまでの引き置き時間を5、10、15、30、45、60分と変え、解像できなくなる時間をPED安定性の指標とした。

各レジスト材料の組成及び評価結果を表1と表2に示す。なお、使用した樹脂の構造をその重量平均分子量 (M_w) とともに記載する。

【0109】

比較例1～7

下記表に示す組成でレジスト材料を調合した後、上記と同様の方法で性能の評価を行った。

各レジスト材料の組成及び評価結果を表3と表4に示す。

【0110】

表1～4の結果より、本発明のレジスト材料が、従来型のレジスト材料に比べ、高いPED安定性を有することが確認された。

【0111】

【発明の効果】

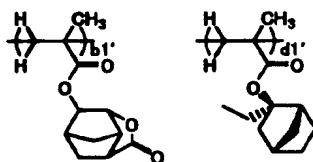
本発明のレジスト材料は、高エネルギー線に感応し、感度、解像性、エッチング耐性、保存安定性に優れているため、電子線や遠紫外線による微細加工に有用である。特にArFエキシマレーザー、KrFエキシマレーザーの露光波長での吸収が小さいため、微細でしかも基板に対して垂直なパターンを容易に形成することができるという特徴を有する。

【0112】

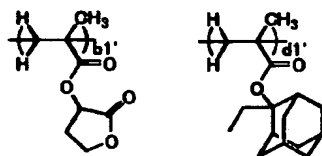
【化23】

Polymer

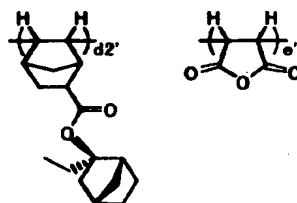
(Polymer 1)
($b_1'=0.30$, $d_1'=0.70$, $M_w=8,100$)



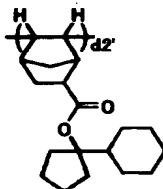
(Polymer 2)
($b_1'=0.50$, $d_1'=0.50$, $M_w=9,500$)



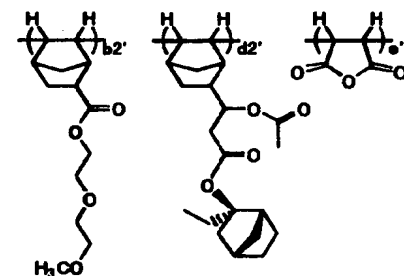
(Polymer 3)
($d_2'=0.50$, $e'=0.50$, $M_w=11,200$)



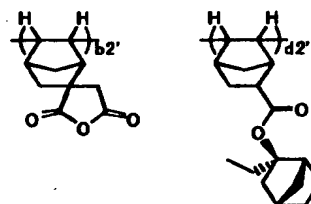
(Polymer 4)
($d_2'=0.50$, $e'=0.50$, $M_w=12,300$)



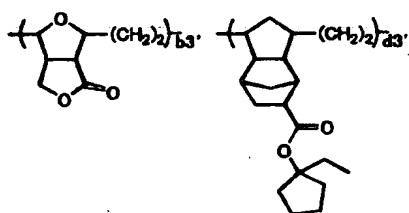
(Polymer 5)
($b_2'=0.10$, $d_2'=0.40$, $e'=0.50$, $M_w=9,200$)



(Polymer 6)
($b_2'=0.40$, $d_2'=0.60$, $M_w=18,600$)



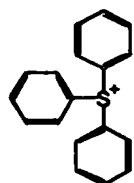
(Polymer 7)
($b_3'=0.40$, $d_3'=0.60$, $M_w=15,400$)



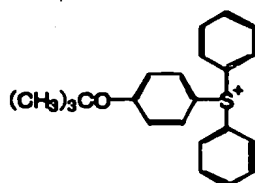
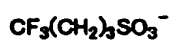
[0113]

【化24】

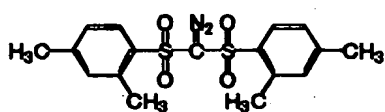
PAG



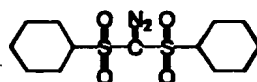
(PAG 1)



(PAG 2)

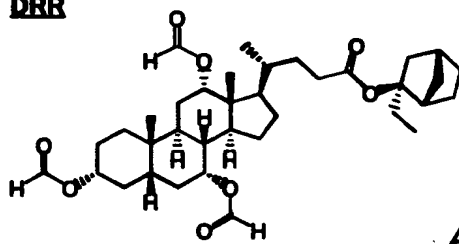


(PAG 3)

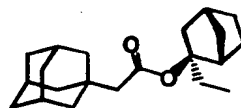


(PAG 4)

DRR

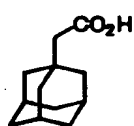


(DRR 1)



(DRR 2)

ACC



(ACC 1)

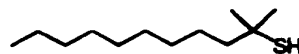
PEDS



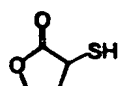
(PEDS 1)



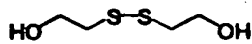
(PEDS 2)



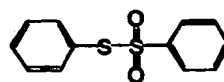
(PEDS 3)



(PEDS 4)



(PEDS 5)



(PEDS 6)

[0114]

【表 1】

実施例	樹脂 (重量部)	酸発生剤 (重量部)	硫黄含有化合物 (重量部)	溶解制御剤 (重量部)	塩基性化合物 (重量部)	溶剤 (重量部)
1	Polymer1 (80)	PAG1 (1)	PEDS1 (1)		TEA (0.12)	CyHo (550)
2	Polymer2 (80)	PAG1 (1)	PEDS1 (1)		TEA (0.12)	PGMEA (450)
3	Polymer3 (80)	PAG1 (1)	PEDS1 (1)		TEA (0.12)	PGMEA (450)
4	Polymer4 (80)	PAG1 (1)	PEDS1 (1)		TEA (0.12)	PGMEA (450)
5	Polymer5 (80)	PAG1 (1)	PEDS1 (1)		TEA (0.12)	PGMEA (450)
6	Polymer6 (80)	PAG1 (1)	PEDS1 (1)		TEA (0.12)	CyHo (550)
7	Polymer7 (80)	PAG1 (1)	PEDS1 (1)		TEA (0.12)	CyHo (550)
8	Polymer1 (80)	PAG1 (1)	PEDS2 (2)		TAEA (0.12)	CyHo (550)
9	Polymer2 (80)	PAG1 (1)	PEDS2 (2)		TAEA (0.12)	PGMEA (450)
10	Polymer3 (80)	PAG1 (1)	PEDS2 (2)		TAEA (0.12)	PGMEA (450)
11	Polymer4 (80)	PAG1 (1)	PEDS3 (2)		TAEA (0.12)	PGMEA (450)
12	Polymer5 (80)	PAG1 (1)	PEDS4 (2)		TAEA (0.12)	PGMEA (450)
13	Polymer6 (80)	PAG1 (1)	PEDS5 (2)		TAEA (0.12)	CyHo (550)
14	Polymer7 (80)	PAG1 (1)	PEDS6 (2)		TAEA (0.12)	CyHo (550)
15	Polymer1 (75)	PAG3,4 (1),(1)	PEDS5 (1.5)	DRR1 (5)	TMMEA (0.12)	CyHo (550)
16	Polymer2 (75)	PAG3,4 (1),(1)	PEDS5 (1.5)	DRR2 (5)	TMMEA (0.12)	PGMEA (450)
17	Polymers3,5 (40),(40)	PAG2 (1)	PEDS5 (1.5)		TMMEA (0.12)	PGMEA (450)
18	Polymers4,5 (40),(40)	PAG2 (1)	PEDS5 (1.5)		TMMEA (0.12)	PGMEA (450)
19	Polymers1,5 (20),(60)	PAG2 (1)	PEDS5 (1.5)		TMMEA (0.12)	PGMEA (450)
20	Polymer6 (70)	PAG2 (1)	PEDS6 (1.5)	DRR1,ACC1 (5),(5)	TMMEA (0.12)	CyHo (550)
21	Polymer7 (80)	PAG2 (1)	PEDS6 (1.5)		TMMEA (0.12)	CyHo (550)

【0115】

【表 2】

実施例	感度 (mJ/cm ²)	解像度 (μ m)	形状	解像できなくなる 時間(分)
1	22	0.15	矩形	60～
2	23	0.15	矩形	45～60
3	22	0.15	矩形	45～60
4	21	0.15	矩形	60～
5	20	0.15	矩形	60～
6	21	0.18	矩形	45～60
7	23	0.18	矩形	60～
8	21	0.14	矩形	45～60
9	22	0.14	矩形	45～60
10	22	0.14	矩形	45～60
11	20	0.14	矩形	45～60
12	19	0.14	矩形	45～60
13	21	0.17	矩形	45～60
14	25	0.18	矩形	60～
15	21	0.15	矩形	60～
16	22	0.15	矩形	60～
17	24	0.14	矩形	45～60
18	23	0.14	矩形	45～60
19	21	0.14	矩形	60～
20	23	0.18	矩形	60～
21	24	0.18	矩形	60～

【0 1 1 6】

【表3】

比較例	樹脂 (重量部)	酸発生剤 (重量部)	硫黄含有化合物 (重量部)	溶解制御剤 (重量部)	塩基性化合物 (重量部)	溶剤 (重量部)
1	Polymer1 (80)	PAG1 (1)	-	-	TEA (0.12)	CyHo (550)
2	Polymer2 (80)	PAG1 (1)	-	-	TEA (0.12)	PGMEA (450)
3	Polymer3 (80)	PAG1 (1)	-	-	TEA (0.12)	PGMEA (450)
4	Polymer4 (80)	PAG1 (1)	-	-	TEA (0.12)	PGMEA (450)
5	Polymer5 (80)	PAG1 (1)	-	-	TEA (0.12)	PGMEA (450)
6	Polymer6 (80)	PAG1 (1)	-	-	TEA (0.12)	CyHo (550)
7	Polymer7 (80)	PAG1 (1)	-	-	TEA (0.12)	CyHo (550)

【0117】

【表4】

比較例	感度 (mJ/cm ²)	解像度 (μ m)	形状	解像できなくなる 時間(分)
1	24	0.15	矩形	15~30
2	25	0.15	矩形	10~15
3	25	0.15	矩形	10~15
4	24	0.15	矩形	15~30
5	21	0.15	矩形	15~30
6	23	0.18	矩形	10~15
7	26	0.18	矩形	15~30

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高感度かつ高解像性と十分なP E D安定性を併せ持つP E D安定化剤を含有するレジスト材料、及び該レジスト材料を用いたパターン形成方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 チオール誘導体、ジスルフィド誘導体、チオールスルホナート誘導体から選ばれる少なくとも一種類を含有することを特徴とするレジスト材料を提供する。このレジスト材料は、溶解制御剤及び／又は界面活性剤を含有してもよい。上記レジスト材料を基板上に塗布する工程と、加熱処理後フォトリソを介して高エネルギー線もしくは電子線で露光する工程と、必要に応じて加熱処理した後現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法も提供する。

【選択図】 なし

特.2001-012947

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2001-012947
受付番号	50100078896
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0090
作成日	平成13年 1月23日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成13年 1月22日
-------	-------------

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002060]

1. 変更年月日 1990年 8月22日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区大手町二丁目6番1号

氏 名 信越化学工業株式会社